



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO



**TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO**  
**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA**  
CENTRO DE GRADUADOS E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA

TESIS DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUÍMICA  
“Estudios de remoción de nanopartículas metálicas presentes en aguas  
contaminadas utilizando floculantes poliméricos en base a quitosano”

**Presenta:**

I.Q. Gonzalo De Paz Arroyo

Para obtener del grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA**

**Director de tesis:**

Dr. Ángel Licea Claverie

**Codirector:**

Dr. Lorenzo Antonio Picos Corrales

Tijuana, Baja California, marzo de 2022



Tijuana, Baja California, 09/marzo/2022

Oficio No. 163/CG/2022

Asunto: Se autoriza impresión de trabajo de tesis

**GUADALUPE HERNÁNDEZ ESCOBEDO**  
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
PRESENTE

Los que suscriben tienen a bien informar que el manuscrito de tesis titulado “Estudios de remoción de nanopartículas metálicas presentes en aguas contaminadas utilizando floculantes poliméricos en base a quitosano”, presentado por el C. Gonzalo de Paz Arroyo, (con número de control M20210029), cumple con los requisitos de calidad y formato para tesis de Maestría en Ciencias en Química. Por consiguiente, se aprueba y autoriza al interesado para que proceda a la impresión del mismo.

**ATENTAMENTE**

  
**DR. ANGEL LICEA CLAVERÍE**  
Presidente

  
**DR. SERGIO PÉREZ SICAİROS**  
Secretario del Jurado

  
**DR. LORENZO ANTONIO PICOS CORRALES**  
Vocal del Jurado

C.p. Oficina de Titulación  
C.p. Expediente  
C.p. Interesado  
ALC/SPS/LAPC



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,  
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400  
Est. 101

www.itec.mx | www.itec.com.mx | www.itec.edu.mx | www.itec.mx



**2022 Flores**  
Ricardo  
Año de Magón  
PRECURSOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de Tijuana B.C. el 18 de marzo del 2022, el I.Q Gonzalo De Paz Arroyo alumno del programa Maestría en Ciencias en Química con número de control M20210029, manifiesta que es el autor intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del Dr. Ángel Licea Claverie, codirección del Dr. Lorenzo Antonio Picos Corrales y ceden los derechos del trabajo titulado **“Estudios de remoción de nanopartículas metálicas presentes en aguas contaminadas utilizando floculantes poliméricos en base a quitosano”** al Tecnológico Nacional de México / IT Tijuana para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, figuras, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico; [aliceac@tectijuana.mx](mailto:aliceac@tectijuana.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

I.Q. Gonzalo De Paz Arroyo



Calzada del Tecnológico S/N Esq. Castillo de Chapultepec y calle Cuauhtemotzin,  
Fracc. Tomás Aquino C.P.22414 Tijuana, Baja California. Tel. 01 (664) 6078400  
Est. 101



Ricardo  
**2022 Flores**  
Año de  
Magón  
PRELUSOR DE LA REVOLUCIÓN MEXICANA

## Contenido

<b>Hoja de aprobación</b> .....	i
<b>Carta de cesión de derechos</b> .....	ii
<b>Contenido</b> .....	iii
<b>Lista de figuras</b> .....	vi
<b>Lista de tablas</b> .....	ix
<b>Agradecimientos</b> .....	x
<b>Resumen</b> .....	xii
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS</b> .....	3
2.1 Justificación.....	3
2.2 Objetivo general .....	3
2.3 Objetivos específicos.....	3
<b>III. TEORÍA GENERAL</b> .....	5
3.1 El Agua pura un derecho fundamental .....	5
3.2 Plantas de tratamiento de aguas residuales.....	6
3.3 Nanopartículas, contaminantes emergentes en cuerpos de agua y aguas residuales .....	7
3.4 Coagulación-floculación un método simple para tratamiento de aguas residuales .....	9
3.5 El quitosano como floculante .....	11
<b>IV. EXPERIMENTAL</b> .....	13
4.1 Materiales y Reactivos .....	13
4.2 Purificación de quitosano (Q) .....	14
4.3. Síntesis de poli( <i>N</i> -vinilcaprolactama) (PNVCL) con grupo ácido terminal.....	15
4.4 Síntesis de quitosano injertado con PNVCL: Q- <i>g</i> -PNVCL .....	16
4.5 Funcionalización de Q- <i>g</i> -PNVCL con grupo metacrilato .....	17

4.6 Síntesis de quitosano injertado con PNVCL y poli (ácido acrílico):Q-g-(PNVCL;PAAc) .....	19
4.7 Técnicas analíticas de caracterización de los floculantes poliméricos .....	20
4.8 Síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) estabilizadas con poli( <i>N</i> -Vinilpirrolidona) (PNVP) .....	22
4.9 Síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) estabilizadas con poli( <i>N</i> -Vinilpirrolidona) (PNVP)	23
4.10 Técnicas analíticas de caracterización de las nanopartículas .....	24
4.11 Estudios de floculación .....	25
4.11.1 Estudios de turbidez con caolín.....	26
4.11.2 Remoción de turbidez utilizando caolín como modelo .....	27
4.11.3 Estudios de remoción de AgNPs y AuNPs .....	28
<b>V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	30
5.1. Quitosano purificado y su caracterización .....	30
5.2. Síntesis de poli( <i>N</i> -vinilcaprolactama) (PNVCL) con grupo ácido terminal.....	37
5.3 Síntesis de quitosano injertado con PNVCL: Q-g-PNVCL .....	41
5.5 Funcionalización de Q-g-PNVCL con grupos metacrilato y síntesis de quitosano injertado con PNVCL y Poli (ácido acrílico): Q-g-(PNVCL;PAAc).....	48
5.6 Nanopartículas de plata (AgNP) estabilizadas con poli( <i>N</i> -vinilpirrolidona) (PNVP) y su caracterización.....	52
5.7 Nanopartículas de oro (AgNP) estabilizadas con poli( <i>N</i> -vinilpirrolidona) (PNVP) y su caracterización.....	54
5.8 Estudios de turbidez con caolín.....	56
5.8 Remoción de turbidez utilizando caolín como modelo .....	57
5.8.1 Remoción de turbidez con Quitosano .....	57
5.8.2 Remoción de turbidez con los copolímeros Q-g-PNVCL-27; Q-g-PNVCL-45.....	58
5.8.3 Remoción de turbidez con los copolímeros Q-g-(PNVCL-27;PAAc) y Q-g-(PNVCL-45;PAAc) .....	65
5.9 Estudios de remoción de AgNPs .....	66

5.10 Estudios de remoción de AuNPs .....	69
5.11 Estudios de remoción de Nanopartículas por floculación (Combinadas) .....	72
<b>VI. CONCLUSIONES</b> .....	74
<b>VII. REFERENCIAS</b> .....	76
<b>VIII. ANEXOS</b> .....	82

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Principales pasos para el tratamiento de aguas residuales industriales. <sup>15</sup> .....	6
<b>Figura 2.</b> Procesos ambientales que afectan la toxicidad de las nanopartículas. <sup>20</sup> .....	8
<b>Figura 3.</b> Estructura mecanismos de floculación. <sup>25</sup> .....	10
<b>Figura 4.</b> Estructura química del Quitosano. <sup>30</sup> .....	12
<b>Figura 6.</b> Reacción de homopolimerización de cadenas de PNVCL-COOH.....	15
<b>Figura 7.</b> Reacción global de injerto de cadenas de PNVCL-COOH sobre la cadena principal de quitosano, por el método “grafting to”.....	17
<b>Figura 8.</b> Funcionalización de Q-g-PNVCL con anhídrido metacrílico. ....	18
<b>Figura 9.</b> Metodología de polimerización in situ de AAc sobre QM-g-PNVCL. ....	19
<b>Figura 16.</b> Regresión lineal para determinar viscosidad intrínseca.....	32
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de quitosano. Solvente D <sub>2</sub> O/DCl.....	33
<b>Figura 18.</b> Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del quitosano purificado.....	35
<b>Figura 19.</b> Termogramas de TGA y DTG del quitosano. Velocidad de calentamiento de 10 °C min <sup>-1</sup> y atmósfera de nitrógeno. ....	36
<b>Figura 20.</b> Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de PNVCL-27. ....	37
<b>Figura 21.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de PNVCL-27. Solvente CDCl <sub>3</sub> a 30 °C.....	38
<b>Figura 22.</b> TGA y DTG de PNVCL-27. Velocidad de calentamiento de 10 °C min <sup>-1</sup> y atmósfera de nitrógeno. ....	39
.....	40
<b>Figura 23.</b> Cromatogramas de PNVCL-27 y PNVCL-45. ....	40
<b>Figura 24.</b> Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de copolímero Q-g-PNVCL-27.....	41
<b>Figura 25.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de Q-g-PNVCL-27. Solvente D <sub>2</sub> O/DCl.....	42
<b>Figura 26.</b> Termogramas de TGA y DTG de Q-g-PNVCL-27. Velocidad de calentamiento de 10 °C min <sup>-1</sup> y atmósfera de nitrógeno.....	45
<b>Figura 27.</b> Temperatura de transición de fases en agua de copolímeros Q-g-PNVCL. ....	46
<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de Q-g-PNVCL-45-AM. Solvente D <sub>2</sub> O a 400 MHz.....	49
<b>Figura 30.</b> Espectro de RMN- <sup>1</sup> H de Q-g-(PNVCL-45;PAAc). Solvente D <sub>2</sub> O a 400 MHz.....	49
<b>Figura 31.</b> TGA y DTG de Q-g-(PNVCL-45;PAAc). Velocidad de calentamiento de 10 °C min <sup>-1</sup> y atmósfera de nitrógeno. ....	50
<b>Figura 32.</b> Potencial Zeta de Copolímeros Q-g-(PNVCL;PAAc).....	51
<b>Figura 33.</b> Espectros de absorción de PVP-AgNPs.....	52

<b>Figura 34.</b> Diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) de PVP-AgNp. ....	53
<b>Figura 35.</b> Espectros de absorción de PVP-AuNPs, (A) recién sintetizadas, (B) 1° Ciclo de centrifugación (20 min. a 14,000 rpm).....	54
<b>Figura 36.</b> Diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) de PVP-AuNPs.....	55
<b>Figura 37.</b> Cinética de precipitación de caolín a pH $7 \pm 0.05$ . Con diferente turbidez inicial y a 25 °C. ....	56
<b>Figura 38.</b> Remoción de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial 150 NTU, con diferentes concentraciones de quitosano, a 60 minutos, y a 25 °C. ....	58
<b>Figura 39.</b> Eliminación de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial 154 NTU, pH $7.09 \pm 0.05$ , con diferentes concentraciones de Q-g-PNVCL-27 y a 25°C.....	59
<b>Figura 40.</b> Estudios de floculación de suspensión de caolín a pH $7.09 \pm 0.05$ , turbidez inicial 154 NTU, con diferentes concentraciones: A) Antes de iniciar pruebas y B) Después de pruebas a 60 minutos, donde M1, M2, M3, M4, M5 y M6 son las concentraciones de 0.5, 1, 3, 5, 7 y 10 ppm de injerto Q-g-PNVCL-27. ....	60
<b>Figura 41.</b> Estudios de floculación de suspensión de caolín a pH $7.09 \pm 0.05$ , turbidez inicial 154 NTU, donde M1 es la concentración óptima de 0.5 ppm: A) Antes de pruebas, B) Durante el proceso de agitación con el floculante y C) Después de pruebas.....	60
<b>Figura 42.</b> Eliminación de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial 154 NTU, pH $7.09 \pm 0.05$ , con diferentes concentraciones de Q-g-PNVCL-45 y a 25 °C.....	62
<b>Figura 44.</b> Remoción de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial 150 NTU, pH $7.09 \pm 0.05$ , 0.5 ppm de floculante, variando temperatura (25, 35 y 45) °C. ....	63
.....	64
<b>Figura 45.</b> Aspecto visual de floculación: (A) Antes y (B) Después de pruebas de floculación (Q-g-PNVCL-45) a 45 °C, donde M1, M2 y M3 es el número de muestras que se realizaron a concentración de 0.5 ppm.....	64
<b>Figura 46.</b> Aspecto visual de floculación: (C) Antes y (D) Después de pruebas de floculación (Q-g-PNVCL-27) a 45 °C, donde M1, M2 y M3 es el número de muestras que se realizaron a concentración óptima.....	64
<b>Figura 47.</b> Remoción de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial de 150 NTU, 0.5 ppm de floculante y variando pH.....	65
<b>Figura 48.</b> Remoción de $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ de PVP-AgNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH $7.1 \pm 0.05$ , concentración óptima de polímero y a 25 °C. ....	67
<b>Figura 49.</b> Remoción de $7.5 \text{ mg L}^{-1}$ de PVP-AgNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH $7.1 \pm 0.05$ , concentración óptima de polímero y a 25 °C. ....	67
<b>Figura 50.</b> Remoción de $7.5 \text{ mg L}^{-1}$ de PVP-AgNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH $7.1 \pm 0.05$ , concentración óptima de polímero, variando la temperatura a 25 °C y 45 °C. ....	68
<b>Figura 51.</b> Remoción de $1.6 \text{ mg L}^{-1}$ de PVP-AuNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH $7.1 \pm 0.05$ , con concentración óptima de polímero y 25 °C. ....	69

<b>Figura 52.</b> Remoción de 8 mg L <sup>-1</sup> de PVP-AuNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH 7.1 ± 0.05, utilizando concentración óptima de polímero, a 25 °C. ....	70
<b>Figura 53.</b> Remoción de 8 mg L <sup>-1</sup> de PVP-AuNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH 7.1 ± 0.05, utilizando concentración óptima de polímero, variando la temperatura a 25 °C y 45 °C. ....	71
.....	72
<b>Figura 54.</b> (A) Antes y (B) Después de pruebas de floculación de Q-g-PNVCL-45 a 45 °C, donde M1 y M2 es el número de muestras que se realizaron a concentración de 0.5 ppm. ....	72
<b>Figura 55.</b> Remoción de 7.5 mg L <sup>-1</sup> de PVP-AgNPs y 7.5 mg L <sup>-1</sup> PVP-AuNPs (Combinadas) en una misma muestra de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH 7.1 ± 0.05, concentración óptima de polímero y a 25 °C.....	73
<b>Figura 56:</b> (A) Antes, (B) Durante y (C) Después de pruebas de floculación con Q-g-PNVCL-27.....	73

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Datos obtenidos y calculados para determinar $M_v$ del quitosano.....	31
<b>Tabla 2.</b> Condiciones de reacción y datos de composición de poli(N-vinilcaprolactama) con grupo ácido terminal.....	41
<b>Tabla 3:</b> Condiciones de reacción y datos de composición de copolímeros de quitosano injertado con PNVCL.....	47

## **Agradecimientos**

De manera personal es muy importante esta parte del proyecto según mi perspectiva, en primera medida porque puedo agradecerle a la vida, si me permiten a Dios por el milagro y la oportunidad de nacer cada mañana.

Además, agradezco a mis padres Domitila y Gildardo, que por su amor y que en colaboración con Dios me dieron el maravilloso regalo de la vida, y con ello puedo estar de viajero en este bello mundo, lleno de peces, flores, montañas, luciérnagas, frutas y tantas maravillas, por su ejemplo de trabajo y humildad, por los valores que me inculcaron, por su apoyo e inmenso amor cada día.

A mis hermanos Gilberto y Yesenia, por su amor y ser mi ejemplo de continuar aun en las adversidades y circunstancias de la vida. A Emmanuel por sus consejos y apoyo en todas las situaciones.

Al Dr. Ángel Licea Claveríe, al Dr. Lorenzo Antonio Picos Corrales, y al Dr. Sergio Pérez Sicaños, por guiarme, apoyarme, para poder concluir con este proyecto, por su ejemplo de trabajo y perseverancia en el inmenso mar de la ciencia.

Agradezco al Mc. Eduardo Hermosillo Ochoa, al Dr. Alejandro Ramírez, a la Dra. Mirian González, al Dr. Moisés Salazar Gastélum, a Lic. Eduardo Márquez Castro y a Abigail Banda, por su disponibilidad y apoyo en este proyecto.

A los investigadores del centro de graduados, compañeros de generación, compañeros de laboratorio, a todos ellos por sus conocimientos compartidos y por su apoyo.

## **Reconocimientos institucionales**

Este proyecto de investigación se realizó en el Laboratorio de Síntesis de Polímeros del Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana, bajo la dirección del Dr. Ángel Licea Claveríe.

Agradecemos el apoyo económico otorgado por el Tecnológico Nacional de México con el proyecto (TecNM-7604.20-P).

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría.

## **Resumen**

### **“Estudios de remoción de nanopartículas metálicas presentes en aguas contaminadas utilizando floculantes poliméricos en base a quitosano”**

**Elaborado por**

**Gonzalo De Paz Arroyo**

Instituto Tecnológico de Tijuana

**Dr. Ángel Licea Claverie**

Director de Tesis

**Dr. Lorenzo Antonio Picos Corrales**

Codirector

El uso del agua ha venido aumentando considerablemente en todo el mundo en los últimos años, impulsado por una combinación de aumento en la población, desarrollo socioeconómico y cambio en los modelos de consumo. Lo antes mencionado evidentemente conlleva a la contaminación del agua, lo cual es un problema que necesariamente requiere soluciones concretas, debido a los múltiples daños que esto representa tanto al medio ambiente como a la salud de la población. Con los avances en nanotecnología se está generando un nuevo contaminante potencial en el medio ambiente: las nanopartículas que forman parte de un gran número de productos usados por los humanos. En estudios recientes se ha detectado la presencia

de nanopartículas en cuerpos de agua y en plantas de tratamiento de aguas. Por ello, es muy importante comenzar a explorar tecnologías para su remoción antes de que el problema crezca.

En este proyecto de tesis se propuso estudiar la remoción de nanopartículas de plata y de oro de aguas contaminadas por el método de coagulación-floculación utilizando floculantes biocompatibles en base a quitosano injertado con polímeros sensibles a estímulos. Para ello se partió de quitosano de peso molecular medio (Sigma-Aldrich); después de purificarlo y caracterizarlo se sintetizaron copolímeros injertados con poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL), obteniendo copolímeros con dos composiciones diferentes. Además, estos copolímeros se funcionalizaron con grupo metacrilato para la síntesis posterior de los copolímeros de quitosano injertado con PNVCL y poli(ácido acrílico). Por otra parte, se prepararon y purificaron nanopartículas de plata y de oro estabilizadas con citratos y con poli(*N*-vinilpirrolidona), siendo estas últimas más estables y las que se utilizaron como contaminante modelo en los experimentos de remoción en aguas contaminadas, presentando cada una de ellas carga superficial negativa. Posteriormente se realizaron estudios de floculación en agua contaminada con caolín con turbidez inicial de 150 NTU y 250 NTU, obteniendo la concentración óptima de 1 ppm para el quitosano y 0.5 ppm para los injertos con PNVCL. Se realizaron estudios variando temperatura (35 °C y 45 °C) para los injertos con PNVCL y variaciones de pH (6, 7 y 8) para los copolímeros injertados con PNVCL y poli(ácido acrílico). Aparte de remover turbidez, los resultados de floculación utilizando aguas contaminadas con nanopartículas en concentraciones de 1.5 y  $7.5 \pm 0.5$  mg L<sup>-1</sup> de PVP-AuNPs y PVP-AgNPs demostraron una alta eficiencia de eliminación utilizando la concentración óptima para cada quitosano injertado, obteniendo remociones mayores al 90% a bajas concentraciones de nanopartículas (NPs) y mayores al 60% a altas concentraciones de NPs.

## I. INTRODUCCIÓN

En cuanto a su papel clave en la vida, el agua es una de las sustancias más relevantes de la Tierra. A pesar de ello, la tendencia creciente de industrialización, civilización, crecimiento de la población y el uso descontrolado de productos químicos agrícolas han disminuido la calidad de los recursos hídricos.<sup>1</sup> Actualmente, la contaminación del agua es un problema global que ha planteado serios desafíos en los países en desarrollo debido a las tecnologías ineficientes de tratamiento de agua. Los contaminantes del agua se pueden clasificar en diferentes clases, como contaminantes inorgánicos, orgánicos y biológicos.<sup>2</sup> La mayoría de estos contaminantes son la causa principal de los brotes de infecciones y enfermedades no transmisibles que causan graves riesgos para la salud tanto de los humanos como de los ecosistemas.<sup>3</sup>

El desarrollo de la nanotecnología ha traído indudablemente, grandes beneficios a nuestra sociedad, sin embargo el incremento de la contaminación por nanopartículas es cada vez mayor, principalmente porque se han utilizado para hacer una larga lista de productos de consumo, desde semiconductores y microelectrónica hasta productos cotidianos como alimentos, productos para el cuidado personal, textiles, recubrimientos, pinturas y pigmentos.<sup>4</sup> Es decir en última instancia todos estos productos fabricados con nanopartículas escapan al medio ambiente, particularmente a través de las corrientes de aguas residuales municipales después de su uso, por lo cual en la actualidad han surgido estudios más específicos sobre la toxicidad que pueden inducir dichas nanopartículas.<sup>5</sup>

La floculación es una forma eficaz de eliminar las partículas y micropartículas cargadas de las aguas residuales. La formación de flóculos coloidales estables es necesaria para la agregación y esto ocurre cuando estos forman redes extendidas a través del auto ensamblaje. Estos procesos y los factores contribuyentes se han evaluado recientemente para el quitosano como floculante, el cual es biodegradable y puede aplicarse como un coagulante/floculante ecológico en el tratamiento de aguas residuales. Además se sabe que el grado de desacetilación y el peso molecular influyen en gran medida en su efectividad durante la floculación.<sup>6</sup> En el mismo sentido, los polímeros sensibles a estímulos han sido evaluados

para mejorar este proceso de separación; por ejemplo, la importancia de la poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL) como floculante se debe a su propiedad termosensible que induce cambios en el balance hidrofóbico-hidrofílico, su capacidad de complejación con múltiples compuestos y su biocompatibilidad,<sup>7</sup> en tanto que el poli(ácido acrílico) (PAAc) favorece la capacidad de interacción con el medio acuoso;<sup>8</sup> al ser injertados con quitosano (Q), ambos polímeros han demostrado ser eficientes para la remoción tanto de metales pesados como de compuestos farmacéuticos de aguas contaminadas.<sup>9</sup> Con base en lo mencionado anteriormente, en este trabajo se exploró la remoción de contaminantes emergentes, específicamente nanopartículas metálicas, usando biofloculantes injertados a base de quitosano.

## II. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

### 2.1 Justificación

Con el desarrollo de la nanotecnología, la generación de aguas residuales que contienen nanomateriales contaminantes crea la necesidad de investigar métodos eficientes para su remoción utilizando, de preferencia, materiales amigables con el medio ambiente para disminuir el impacto de los desechos en los procesos de tratamiento de agua.

### 2.2 Objetivo general

El objetivo general es lograr la remoción de nanopartículas de plata y de oro de agua contaminada por floculación comparando quitosano, quitosano injertado con poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL) y quitosano injertado con PNVCL y poli(ácido acrílico) (PAAc).

### 2.3 Objetivos específicos

1. Reproducir la síntesis de quitosano injertado con poli(*N*-vinilcaprolactama) y con poli(ácido acrílico).
2. Caracterizar los floculantes adquiridos y sintetizados: quitosano, PNVCL, quitosano injertado con PNVCL y quitosano injertado con PNVCL y con poli(ácido acrílico), en cuanto a sus pesos moleculares, composición química y potencial zeta.
3. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de plata estabilizadas con poli(*N*-vinilpirrolidona) (PVP), en cuanto a su tamaño, resonancia de plasmón superficial (SPR) y potencial zeta.
4. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de oro estabilizadas con poli(*N*-vinilpirrolidona) (PVP) en cuanto a su tamaño, SPR y potencial zeta.

5. Realizar pruebas de floculación en muestras de aguas contaminadas artificialmente, modificando la concentración del floculante, de las nanopartículas, la presencia de caolín, el pH del medio y la temperatura.
6. Evaluar los parámetros de turbidez, y contenido metálico, antes y después de las pruebas de floculación.
7. Encontrar el floculante más adecuado y las condiciones de operación más eficientes para remover nanopartículas de plata y oro de agua contaminada artificialmente.

### **III. TEORÍA GENERAL**

#### **3.1 El Agua pura un derecho fundamental**

Para el desarrollo de la actividad humana, sin duda el agua es un recurso natural de suma importancia para la supervivencia y el bienestar. Además que en la mayoría de los sectores económicos, y activos ambientales es uno de los factores de producción.<sup>10</sup>

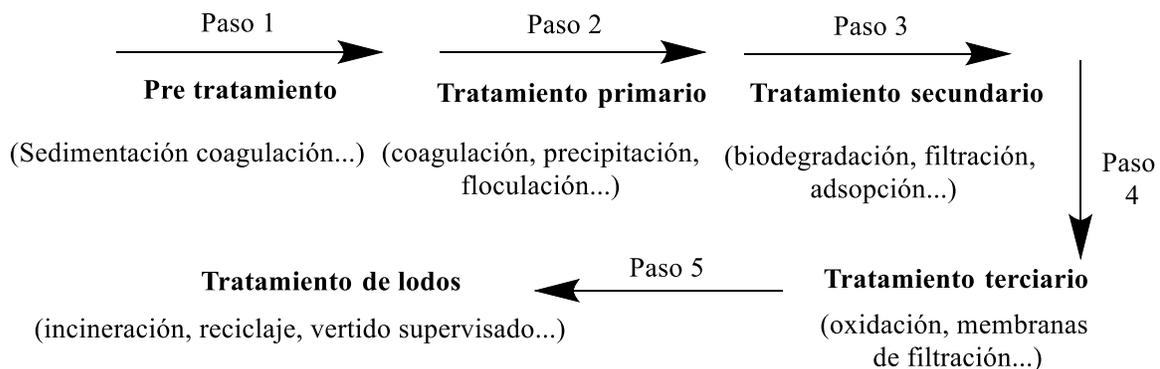
El uso del agua ha venido aumentando un 1% anual en todo el mundo desde los años ochenta del siglo pasado, impulsado por una combinación de aumento de la población, desarrollo socioeconómico y cambio en los modelos de consumo. La demanda mundial de agua se espera que siga aumentando a un ritmo parecido hasta el año 2050, lo que representa un incremento del 20 al 30% por encima del nivel actual de uso del agua, debido principalmente al aumento de la demanda en los sectores industrial y doméstico.<sup>11</sup> Lo antes mencionado evidentemente conlleva a la contaminación del agua, que es un problema que necesariamente exige soluciones concretas, debido a los múltiples daños que esto representa para el medio ambiente y a la salud de los humanos.

Sin lugar a dudas es uno de nuestros derechos acceder a agua limpia y saneamiento según los objetivos de Desarrollo Sostenible de las Naciones Unidas, que plantea lograr agua potable y segura para todos en el año 2030,<sup>12</sup> por lo cual los avances tecnológicos en las técnicas de tratamiento son de suma importancia para contribuir en dichos objetivos.

### 3.2 Plantas de tratamiento de aguas residuales

Debido a los problemas actuales sobre los recursos hídricos, el hecho de poder reutilizar el agua representa una oportunidad para buscar el abastecimiento convencional de este líquido vital, especialmente en ciudades que dependen de fuentes de agua más distantes, y carecen de lluvias. Es por ello que el tratamiento de las aguas residuales con un estándar de calidad que es seguro y susceptible a un usuario (es decir, un tratamiento “adaptado a un propósito”), ya que no solo mejora su atractivo general, sino que también hace que la reutilización del agua sea más factible económicamente.<sup>13</sup>

Las plantas de tratamiento de aguas residuales son de suma importancia en nuestra sociedad, principalmente porque tienen como principal objetivo eliminar los contaminantes, con el fin de que después del tratamiento, los efluentes puedan ser descargados al medio ambiente o recuperarse para un uso posterior y de esa manera reducir los impactos ambientales, claro está que ello depende de las normas de descargas establecidas local o nacionales.<sup>14</sup> Cabe mencionar que los problemas que se encuentran durante el tratamiento de aguas son complejos, esto se debe principalmente que el efluente contiene diversos contaminantes según su origen, es por ello que el tratamiento de aguas residuales ha venido evolucionando considerablemente debido al aumento poblacional y a las presiones sobre los recursos hídricos, por lo cual surgen diversas investigaciones.<sup>15</sup> Para esto, un proceso de tratamiento de aguas generalmente consiste en cinco pasos sucesivos como se describe en la siguiente, **Figura 1**.



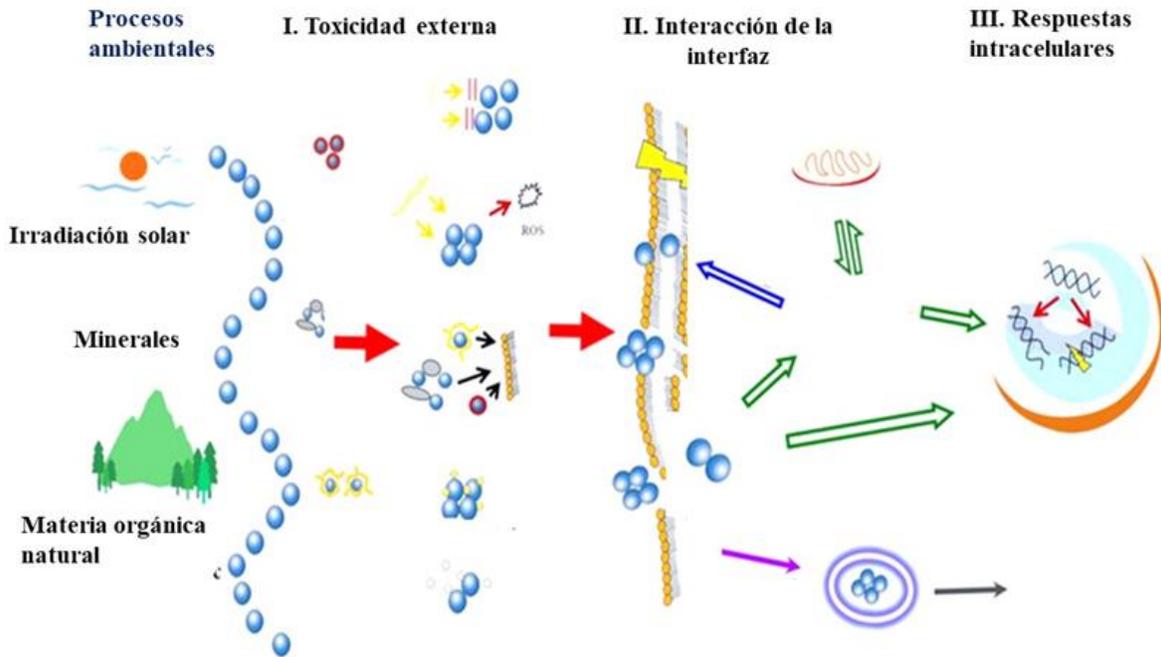
**Figura 1.** Principales pasos para el tratamiento de aguas residuales industriales.<sup>15</sup>

### 3.3 Nanopartículas, contaminantes emergentes en cuerpos de agua y aguas residuales

La nanotecnología es una ciencia multidisciplinaria la cual está teniendo un gran auge en la actualidad. Durante las últimas dos décadas, el crecimiento promedio de publicaciones de revistas y patentes en nanotecnología ha aumentado de manera constante del 23 al 35% anual, según las estimaciones el mercado mundial de productos relacionados con la nanotecnología alcanzaron los 3 billones de dólares para el año 2020,<sup>16</sup> debido principalmente que los productos con dichos materiales proporcionan nuevas propiedades fisicoquímicas y una gran cantidad de aplicaciones, siendo actualmente utilizados en numerosos productos de consumo que incluyen textiles, productos de cuidado personal, aditivos de lavado, pinturas, esprays antisépticos para la desinfección de superficies, entre otros muchos materiales, es decir se están convirtiendo en gran parte de nuestra vida cotidiana.<sup>17</sup> Por lo cual en última instancia, todos los productos fabricados con nanopartículas escapan al medio ambiente, particularmente a través de las corrientes de aguas residuales municipales.<sup>18</sup>

Los informes y publicaciones que podemos encontrar en primera medida ponen de manifiesto la necesidad de evaluar correctamente los riesgos que estos pueden ocasionar. Los efectos de estos contaminantes emergentes, incluido el destino, el transporte y la toxicidad, se han considerado recientemente para promover la sostenibilidad de estos nuevos materiales.<sup>19</sup>

Se ha encontrado que las nanopartículas se comportan de manera diferente en función de las características fisicoquímicas de los medios que las contienen, y que el mecanismo de nanotoxicidad es un énfasis principal para las investigaciones nanotoxicológicas, que podrían dividirse en tres etapas: toxicidad externa, interacción de interfaz y respuesta intracelular tal como se observa en la **Figura 2**, donde los factores ambientales como la irradiación de la luz solar, la materia orgánica natural y los minerales pueden cambiar la toxicidad de las NPs mediante la regulación de los procesos clave de las nanopartículas. Los procesos clave incluyen la transformación de la superficie, la heteroagregación, la adsorción y la disolución (**Figura 2**), que están estrechamente relacionados con los procesos de toxicidad externa de los nanomateriales.<sup>20</sup>



**Figura 2.** Procesos ambientales que afectan la toxicidad de las nanopartículas.<sup>20</sup>

Por ejemplo se investigó que cómo factores inevitables ambientalmente relevantes como luz solar, materia orgánica disuelta, pH y otros individualmente o en combinación afectan la transformación química de AgNPs. Se demostró que la luz solar indujo la agregación de AgNPs, provocando fusión de partículas o auto ensamblaje para formar estructuras y agregados más grandes. Mientras tanto, los AgNPs fueron estabilizadas significativamente por materia orgánica, lo que indica que los AgNPs pueden existir como partículas individuales y estar suspendidas en agua natural durante mucho tiempo o circular en el medio a grandes distancias.<sup>21</sup>

### 3.4 Coagulación-floculación un método simple para tratamiento de aguas residuales

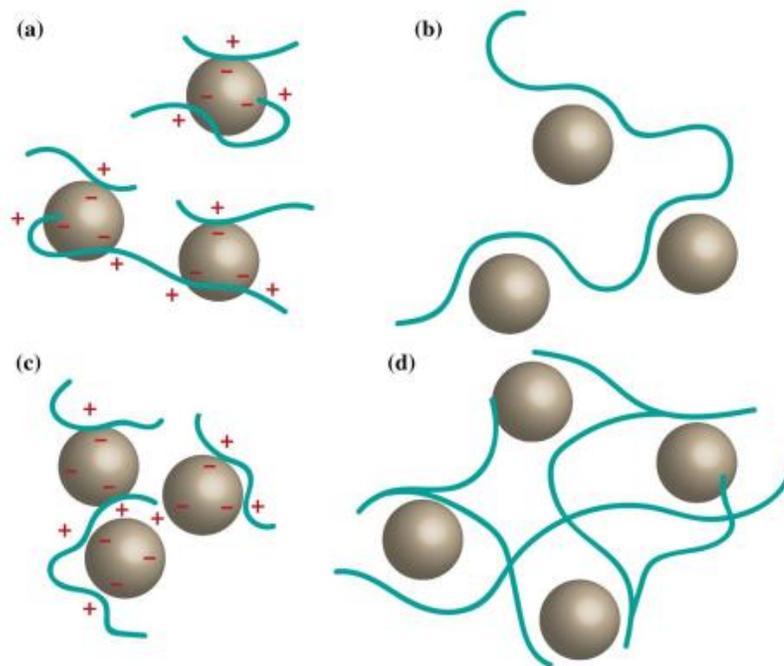
La coagulación-floculación es una de las técnicas más comunes para lograr la separación sólido-líquido, ya que se puede mencionar que presenta una buena rentabilidad y facilidad de operación.<sup>21</sup> Considerando el proceso de tratamiento de aguas de manera práctica, los pequeños coloides suspendidos de las aguas residuales se desestabilizan cuando se añade el coagulante, inmediatamente después ocurre la floculación que en términos generales es cuando estas partículas ya desestabilizadas se agregan formando flóculos más grandes que se eliminarán de una mejor manera por sedimentación y filtración. Cabe mencionar que en alguna literatura, el término coagulación y floculación, así como los términos coagulante y floculante se utilizan indistintamente.<sup>22</sup> Tradicionalmente, el término coagulante se ha usado para sales inorgánicas y el término floculante para polímeros, sin embargo existen polímeros como quitosano que pueden actuar como coagulante y floculante durante el proceso de separación.

Este método de coagulación-floculación puede ocurrir mediante 4 mecanismos **Figura 3**, el primero de ellos es:

- a) *Neutralización de carga.* En este caso, la especie iónica con carga opuesta derivada del coagulante se adsorbe sobre la superficie de las partículas dispersas. Las partículas dispersas cargadas negativamente son neutralizadas por los coagulantes cargados positivamente y se produce la atracción molecular.<sup>23</sup>
- b) *Adsorción y formación de puentes.* Este modo de mecanismo de coagulación es común con los coagulantes poliméricos. La estructura esquelética del coagulante polimérico induce la formación de puentes de las partículas dispersas, uniéndolas así como se observa en la **Figura 3**. Debido a la naturaleza de la estructura esquelética de los coagulantes poliméricos, estos son capaces de extenderse en la solución para capturar y unir múltiples partículas dispersas juntas para formar flóculos más densos y sedimentables.
- c) *Compresión de Doble capa.* Se inicia cuando se usa una especie iónica muy cargada como coagulante. Este coagulante iónico juega con la actividad iónica general del

sistema y la doble capa eléctrica que encapsula las partículas dispersas se comprime y se suprime la barrera de energía repulsiva que mantiene las partículas separadas. En este caso, se promueve la atracción molecular y se potencia la formación de micro y macroflóculos.<sup>24</sup>

d) *Floculación de barrido*. Este mecanismo ocurre a través del enredo de las partículas dispersas en la matriz del polímero. En relación con el modo de neutralización de carga, la floculación de barrido proporciona una floculación mejorada y una mayor eliminación de contaminantes.



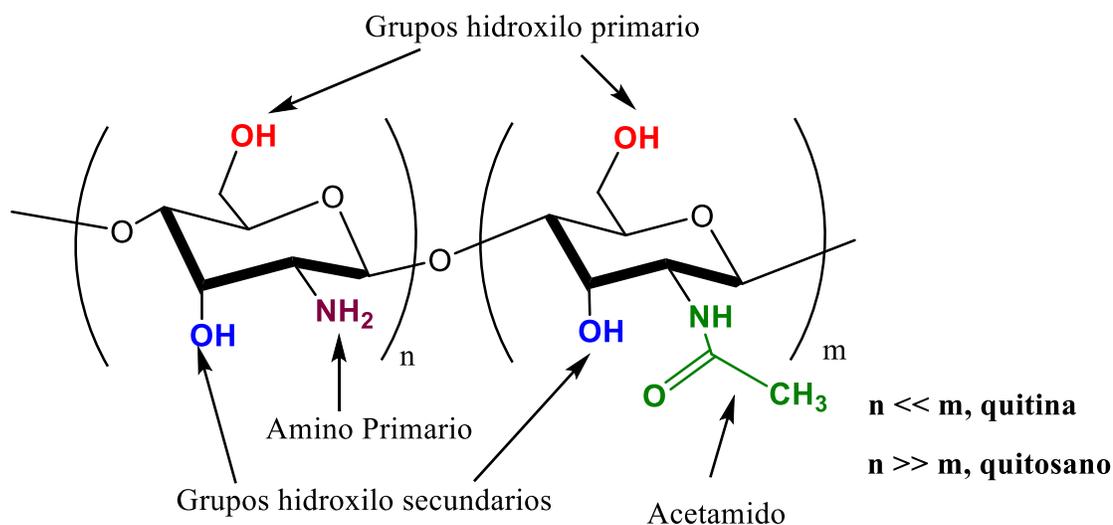
**Figura 3.** Estructura mecanismos de floculación.<sup>25</sup>

Para llevar a cabo exitosamente el proceso de separación se pueden utilizar varios productos conocidos como coagulantes o aditivos poliméricos para aportar juntos lo necesario para formar los flóculos. Estos polímeros solubles en agua, usados regularmente en el tratamiento del agua, son principalmente sintéticos, aunque algunos productos naturales son de interés.<sup>26</sup>

### 3.5 El quitosano como floculante

Como es bien sabido el quitosano es un copolímero de D-gluocosamina y N-acetilglucosamina, sintetizado por la desacetilación alcalina de la quitina, el segundo polímero natural más abundante en el mundo, después de la celulosa, el cual está presente en hongos, insectos, algas y crisálidas de gusano. Aunque cabe mencionar que se ha encontrado en mayores cantidades en los exoesqueletos de crustáceos como los cangrejos y langostas.<sup>27</sup> El quitosano ha encontrado aplicaciones en muchas áreas entre las cuales se puede mencionar la biotecnología, biomedicina, procesamiento de alimentos y tratamiento de aguas residuales.<sup>28</sup>

Los materiales a base de quitosano, parecen ser los candidatos más destacados para la remediación del agua, ya que el esqueleto del quitosano posee grupos químicos adecuados (-OH y -NH<sub>2</sub>) **Figura 4**, que promueven el atrapamiento de compuestos orgánicos y otros tipos de contaminantes, lo cual produce un alto rendimiento en la remediación. En este sentido, el quitosano ha sido ampliamente explorado para el diseño de floculantes, adsorbentes y membranas.<sup>29</sup> Las interacciones entre este polisacárido y los contaminantes dependen del pH del sistema acuoso. De acuerdo con las mediciones del potencial zeta ( $\zeta$ ), se pueden preparar soluciones estables de quitosano a un pH <6 ( $\zeta$  > 20 mV), que es impulsado por la protonación del grupo amino (pKa~6.4); el punto isoelectrico ( $\zeta = 0$ ) de esta macromolécula se puede encontrar dentro del rango de pH 7-8; y la cadena principal del polímero está cargada negativamente a pH > 8. Por lo tanto, para muestras de agua cruda que tienen un pH entre 6.5 y 8, las cadenas de quitosano operan a  $\zeta = 0$  o cerca de este valor, donde las interacciones electrostáticas con el contaminante son limitadas.<sup>30</sup>



**Figura 4.** Estructura química del Quitosano.<sup>30</sup>

Por ejemplo en ensayos sobre remoción de fármacos, el quitosano resultó más eficaz que la celulosa y el alginato de sodio para la eliminación de cefoperazona, dado que los grupos amino (quitosano) tienen una mayor actividad en comparación con los hidroxilos (celulosa) o los hidroxilo / carboxílicos (alginato de sodio).<sup>31</sup> En el caso de la tetraciclina (tres valores de pKa), sus interacciones con el quitosano pueden implicar interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, dipolos permanentes e inducidos dependiendo del pH, ya que la tetraciclina puede existir como especies protonadas y desprotonadas.<sup>32</sup>

Por otro lado, es relevante resaltar que el quitosano sin modificar también ha ofrecido una alta eficiencia de floculación con un desempeño mejor que el poli(cloruro de aluminio) (PAC) comercial hacia la regulación del pH y la eliminación de iones de metales pesados de las aguas residuales, así como la reducción de la turbidez del agua cruda de ríos y aguas residuales.<sup>30</sup>

En comparación con el quitosano no modificado, los copolímeros de injerto a base de quitosano son normalmente materiales solubles en agua que ofrecen una ventana de floculación más amplia (rango de concentraciones de floculante) y un mayor rendimiento de floculación, incluida la eliminación de turbidez, compuestos orgánicos (tintes y productos farmacéuticos) e iones de metales pesados.<sup>9</sup>

## IV. EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiales y Reactivos

#### Reactivos

*N*-vinilcaprolactama (NVCL, 98%, Sigma Aldrich), *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-(etilcarbodiimida hidroclicada) (EDC, Sigma Aldrich), *N,N,N',N'*-tetrametiletilediamina (TEMED, 99%, Sigma Aldrich), *N*-hidroxisuccinimida (NHS, Sigma Aldrich), 4,4'-azobis (ácido cianoalérico) (ACVA, 98%, Sigma Aldrich), quitosano de peso molecular medio (Sigma Aldrich), ácido tetracloroáurico (Sigma Aldrich), borohidruro de sodio (Sigma Aldrich), nitrato de plata (Sigma Aldrich), citrato de sodio tribásico dihidratado (Sigma Aldrich), poli(*N*-vinilpirrolidona) (Sigma Aldrich) (PVP) PM 40,000 g mol<sup>-1</sup>, hidróxido de sodio (97.8%, Productos Químicos de Monterrey S.A. de C. V.), persulfato de potasio (KPS) (Sigma Aldrich).

#### Solventes

Ácido acético glaciac (Sigma Aldrich), cloruro de deuterio/óxido de deuterio (D<sub>2</sub>O/DCI 35% en peso, 99.9% deuterio, Sigma Aldrich), agua deuterada (D<sub>2</sub>O), agua destilada (Sparkletts), cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>, 99.8% deuterio, Sigma Aldrich), acetona (99.6%, Fermont), metanol (99.8%, Meyer), alcohol etílico (Fermont).

#### Gases

Nitrógeno (alta pureza INFRA, S.A de C.V.).

#### Analito

Caolinita (silicato de aluminio hidratado Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, Sigma Aldrich).

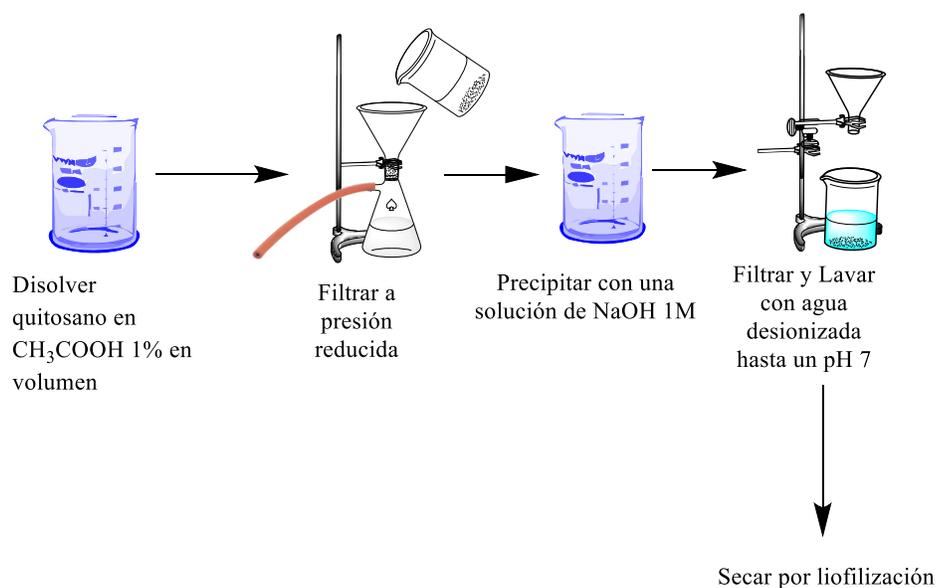
#### Equipos

Espectrómetro de resonancia magnética nuclear (NMR, Bruker NanoBay 400 MHz, magneto Ascend), centrífuga (1816, VWR), Dispersión de luz dinámico (DLS, ZetaSizer, Nano-ZS nano series, Malvern Instruments, láser rojo de 630 nm, ángulo de dispersión a 90°), espectrofotómetro de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, Optima

8300, PerkinElmer). Análisis termogravimétrico (TGA, Discovery TGA, TA Instruments), análisis termogravimétrico (TGA, SDT 2960 DSC-TGA, TA Instruments), colorímetro (DR/890, HACH), cromatógrafo de permeación en gel (GPC, detectores dispersión de luz e índice de 30 refracción, Wyatt technology; columnas Shodex Asahipak GF-1G, GF-510HQ y GF-310HQ, fase móvil de metanol; Wyatt Technology Corporation), equipo de liofilización (FreeZone® 1L, Labconco), espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (Spectrum 400 FT-IR, Perkin Elmer), espectrofotómetro Ultravioleta Visible (Cary UV-Vis 100 Agilent Technologies), Multi agitador magnético (Velp Scientifica, Multistirreir 6).

#### 4.2 Purificación de quitosano (Q)

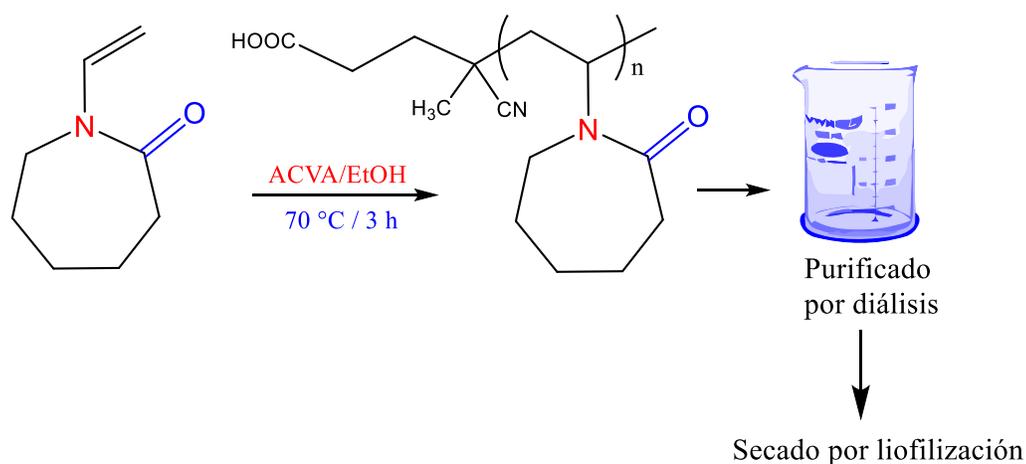
Para realizar este proceso, primeramente se disolvieron 7 g de quitosano en una solución de ácido acético al 1% en volumen, a una concentración de  $10 \text{ mg mL}^{-1}$ , dejando en agitación por 24 horas, posteriormente se filtró la solución a presión reducida con una tela de algodón, utilizando un embudo Büchner. Después de ello se extrajeron las hojuelas de quitosano por precipitación utilizando una solución de NaOH 1 M, luego la solución alcalina de hojuelas de quitosano se filtró a través de un filtro de  $5 \mu\text{m}$  a presión reducida. El biopolímero se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, y finalmente por medio de liofilización se eliminó el agua y los posibles solventes residuales, obteniendo 5.38 g de quitosano purificado.



**Figura 5.** Metodología de purificación de quitosano.

### 4.3. Síntesis de poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL) con grupo ácido terminal

La síntesis de polímeros de poli(*N*-vinilcaprolactama), funcionalizados con grupos carboxilo terminales, se realizó por medio de una reacción de polimerización en solución mediante una cinética de radicales libres convencional. Para ello se utilizó como monómero a la *N*-vinilcaprolactama, y como iniciador ácido 4,4'-Azobis (cianovalérico) y etanol como solvente. La metodología utilizada es la siguiente: 8.67 g de NVCL (20.8 mmol) se añadieron a un matraz de fondo redondo de 250 mL, después de ello se adicionó 57 mL de etanol, se colocó en agitación a temperatura ambiente para disolver completamente el monómero. Después de ello se colocó en un baño de aceite a temperatura controlada de  $71 \pm 3$  °C, manteniendo una agitación media de 350 rpm. Una vez realizado lo anterior se burbujeó nitrógeno durante 25 minutos para evitar que el oxígeno interfiera en la reacción. Inmediatamente después se adicionó a través de una jeringa el iniciador ACVA (0.2 mmol, 168 mg) disuelto en 3 mL etanol. Concluido lo anterior se dejó la reacción a las condiciones iniciales mencionadas con anterioridad, durante 3 horas. Para finalizar se interrumpió la reacción con aire y se guó a temperatura fría a 7 °C. En cuanto a la purificación esta se realizó por medio de diálisis, utilizando una membrana tubular de celulosa de 12-14 KDa, realizando un primer cambio con agua purificada, y 2 cambios más con agua destilada, ello se realizó cada día, hasta completar 3 días de purificación, para culminar se secó por medio de liofilización, lo cual dio como resultado 3 gramos de PNVCL.

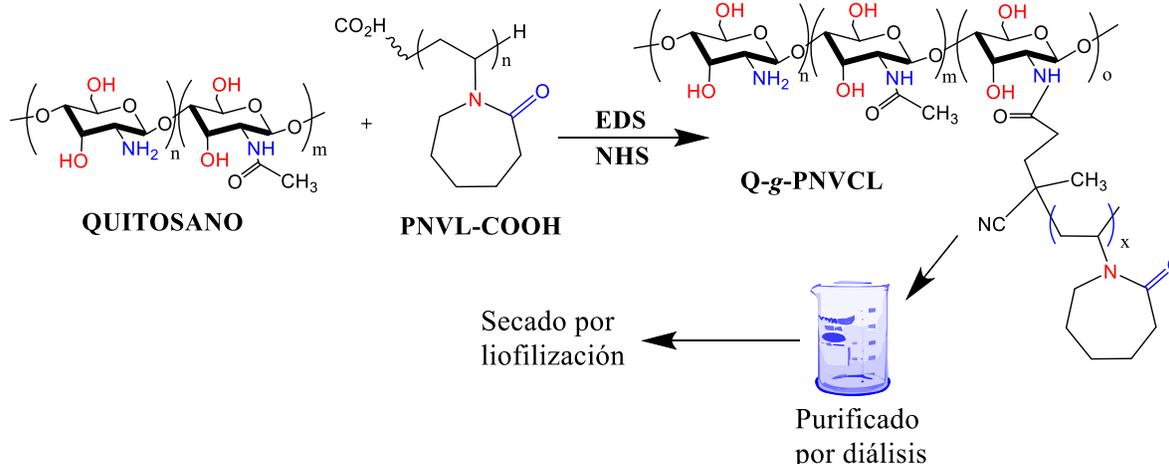


**Figura 6.** Reacción de homopolimerización de cadenas de PNVCL-COOH.

#### 4.4 Síntesis de quitosano injertado con PNVCL: Q-g-PNVCL

Se injertó PNVCL-COOH en la cadena principal de quitosano, para ello se varió la relación molar de PNVCL-COOH con respecto a los grupos amino disponibles en el quitosano (1/10). Para la reacción de amidación (**Figura 7**) se utilizó *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida (EDC), el cual es un compuesto deshidratante que en combinación con *N*-hidroxisuccinimida (NHS) se encargaron de activar los grupos carboxilo terminales de las cadenas de PNVCL-COOH, lo cual permite la reacción con los grupos amino del quitosano.

La síntesis realizada del quitosano injertado fue de la siguiente manera: En un matraz Erlenmeyer de 125 mL, se disolvieron 250 mg de quitosano en 25 mL de ácido acético al 1% v/v a 500 rpm durante 3 horas. Por otra parte, en un matraz de fondo redondo de 250 mL se disolvieron 739 mg de PNVCL-COOH, de peso molecular de 27 KDa, en 43 mL de agua destilada, una vez disuelto se adicionó EDC y NHS 10% en peso para cada uno gota a gota, los cuales fueron disueltos en 1 mL de agua destilada, ello con la finalidad de activar los grupos ácidos terminales de la PNVCL, lo anterior se dejó en agitación constante durante 25 minutos a 350 rpm. Transcurrido el tiempo de activación se adicionó gota a gota 25 mL de solución de quitosano, al matraz de fondo redondo que contenía la solución de PNVCL, manteniendo la agitación de 350 rpm durante 3 días de reacción. Después de ello se realizó la purificación por medio de diálisis con una membrana de celulosa con peso molecular límite de 50 KDa, realizando cambios de agua destilada cada 24 horas durante 3 días, finalmente se secó por medio de liofilización obteniendo con ello 484 mg de injerto, el cual tenía una apariencia de algodón blanco.



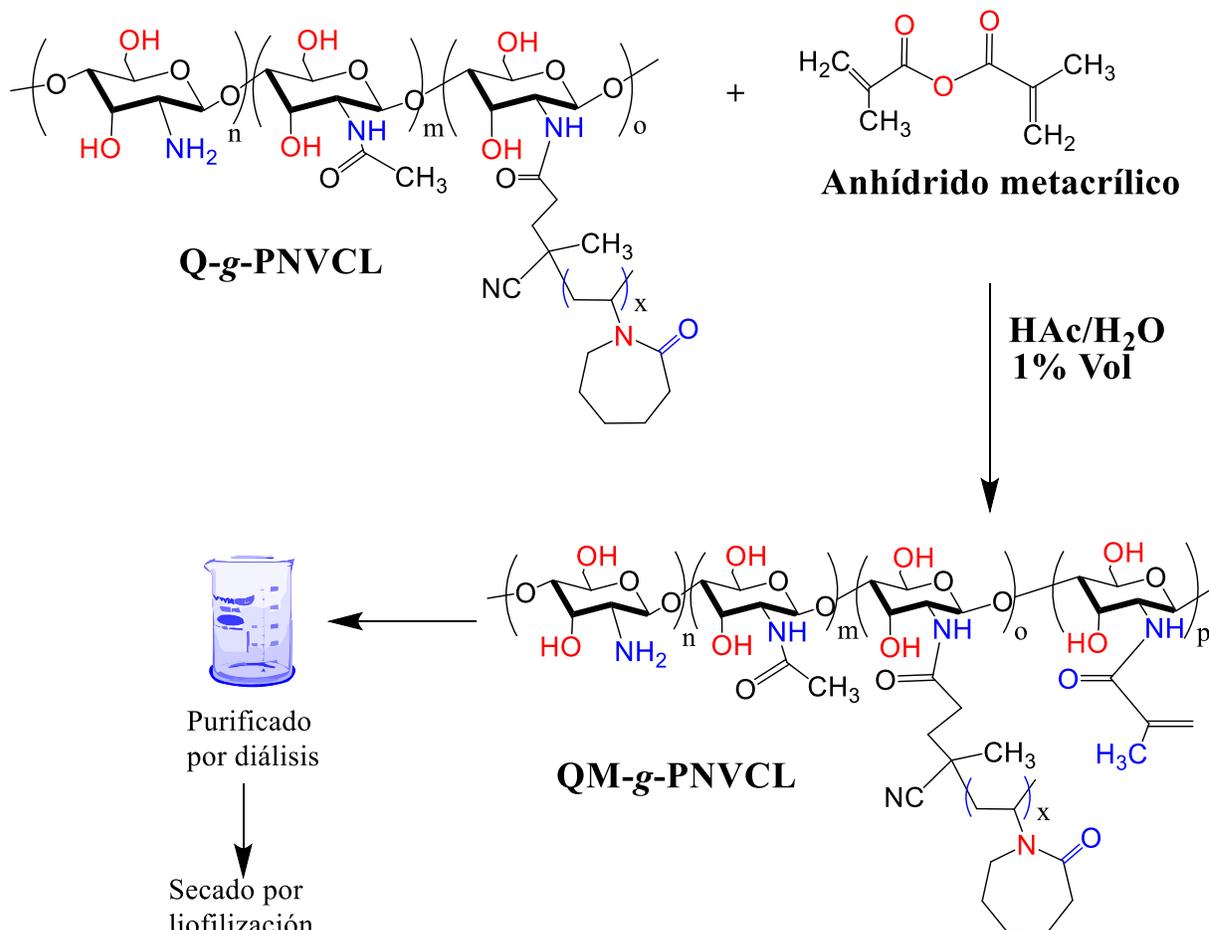
**Figura 7.** Reacción global de injerto de cadenas de PNVL-COOH sobre la cadena principal de quitosano, por el método “*grafting to*”.

#### 4.5 Funcionalización de Q-g-PNVCL con grupo metacrilato

Uno de los objetivos principales de realizar la modificación química de los injertos con anhídrido metacrílico purificado (AM), mediante la reacción de amidación catalizada por ácido, es aumentar las interacciones polímero-agua,<sup>33</sup> además que permite realizar la polimerización por injerto con ácido acrílico.

Para poder realizar la síntesis primeramente se disolvieron 251 mg del copolímero Q-g-PNVCL-27 en 25 mL de ácido acético al 1% v/v en agua. Posteriormente se añadieron 29  $\mu$ L (30 mg) de anhídrido metacrílico purificado (AM) gota a gota con agitación de 350 rpm, dejando reaccionar por 3 horas en condiciones de temperatura ambiente (aproximadamente 26 °C). Para continuar con este proceso (Figura 7), el quitosano funcionalizado con grupos metacrilato (QM) se purificó por diálisis con una membrana de celulosa de 50 KDa, realizando un primer cambio con agua purificada y 2 cambios con agua destilada, donde estos se realizaron cada 24 horas durante 3 días, finalmente el producto fue secado por liofilización, obteniendo con ello 80 mg

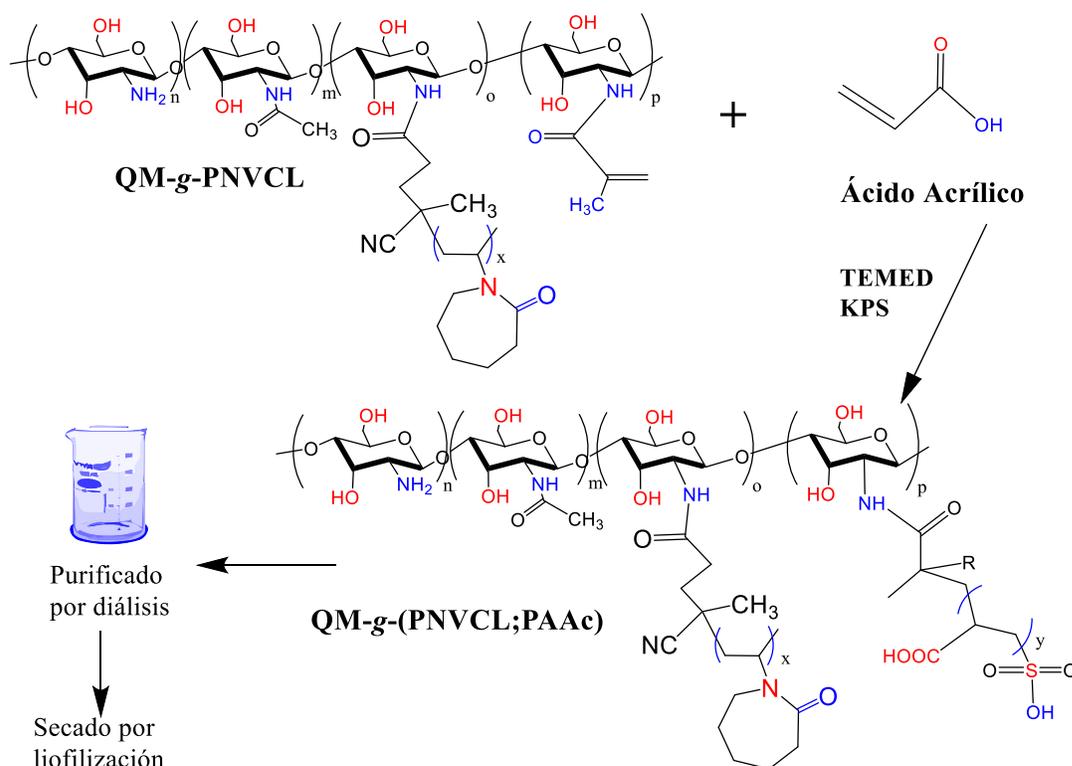
de polímero, el cual presentó una apariencia de algodón blanco, pero con una textura más suave que el injerto inicial.



**Figura 8.** Funcionalización de Q-g-PNVCL con anhídrido metacrílico.

#### 4.6 Síntesis de quitosano injertado con PNVCL y poli (ácido acrílico):Q-g-(PNVCL;PAAc)

Con el copolímero ya funcionalizado con AM, inmediatamente después se realizó la reacción para la polimerización in situ de ácido acrílico (AAc), tal como se representa en la **Figura 9**. Para poder realizar dicha síntesis primeramente se disolvieron el copolímero y el iniciador, donde 166 mg del copolímero QM-g-PNVCL se disolvieron en 31 mL de agua desionizada en un matraz de fondo redondo de 100 mL, por otra parte se disolvió 41 mg de iniciador persulfato de potasio (KPS) en 5 mL de agua desionizada en un vial de 20 mL. Una vez obtenido lo anterior se añadieron a la solución 103  $\mu$ L (1.5 mmol) de ácido acrílico (AAc), lo cual se realizó en ambiente de  $N_2$  durante 30 minutos en agitación constante. Luego se agregó 4.1  $\mu$ L del catalizador TEMED y la solución de 5 mL previamente preparada de (KPS) gota a gota, una vez concluido lo antes mencionado se dejó en reacción durante 2 horas en agitación constante aproximadamente a 250 rpm.



**Figura 9.** Metodología de polimerización in situ de AAc sobre QM-g-PNVCL.

Una vez concluida la reacción para el polímero producto de la misma QM-g-PNVCL;PAAc, se realizó el proceso de purificación mediante diálisis utilizando una membrana de celulosa de peso molecular límite de 50 KDa, para lo cual se utilizó agua destilada, realizando cambios de agua cada 24 h, repitiendo ello durante 3 días. Concluido lo anterior se liofilizó obteniendo el quitosano injertado con PNVCL e injertado con cadenas de PAAc con grupos ácidos, dicho copolímero presentaba una textura más suave y blanca que el polímero anterior.

#### 4.7 Técnicas analíticas de caracterización de los floculantes poliméricos

##### Resonancia magnética nuclear de hidrógeno ( $^1\text{H}$ -RMN)

Esta técnica nos permitió calcular el porcentaje de desacetilación de quitosano, el grado de funcionalización del Q-g-PNVCL, además del el grado de injertos de los copolímeros e identificar las estructuras de los homopolímeros y copolímeros. Los solventes deuterados a utilizar dependen de la solubilidad de los polímeros, para quitosano y sus injertos se utilizó agua deuterada adicionada con cloruro de deuterio, para los copolímeros funcionalizados con grupo metacrilato y con poli ácido acrílico se utilizó agua deuterada y para los de PNVCL se utilizó cloroformo deuterado.

##### Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Esta técnica fue de utilidad para detectar los grupos funcionales principales de los productos obtenidos, utilizando para ello reflexión la total atenuada (ATR), para lo cual se realizó un estudio desde  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $650\text{ cm}^{-1}$  con las muestras en forma de polvos o películas.

##### Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Se empleó principalmente en la determinación de pesos moleculares y dispersidad en polímeros de PNVCL-COOH, por lo cual mediante estudios de GPC se determinaron los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) de los polímeros de PNVCL-COOH. Para lo cual se prepararon soluciones de PNVCL-COOH en metanol, filtrado con anterioridad utilizando un

filtro de 0.2  $\mu\text{m}$ , a una concentración de 20  $\text{mg mL}^{-1}$ . Los análisis se llevaron a cabo a una velocidad de flujo de 0.3  $\text{mL min}^{-1}$  y una presión de 3400 psi a 35  $^{\circ}\text{C}$ , con un  $\text{dn/dc}$  de 0.154  $\text{mL g}^{-1}$  en etanol a 25  $^{\circ}\text{C}$ .<sup>34</sup>

#### Viscosimetría en solución

Por medio de esta técnica se determinó la viscosidad específica ( $\eta_{\text{sp}}$ ) a 25  $^{\circ}\text{C}$ , a partir de los tiempos de retención y los tiempos iniciales, con un viscosímetro capilar Ubbelohde; posteriormente por medio de regresión lineal con la ecuación de Huggins, se obtuvo la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ . Finalmente obteniendo a partir de la ecuación MarkHouwink-Sakurada y usando las constantes reportadas por Rodríguez y col, se obtuvo el peso molecular promedio por viscosimetría.<sup>35</sup>

#### Análisis termogravimétrico (TGA)

A través de esta técnica se lograron determinar las temperaturas de descomposición térmica de los materiales poliméricos. Las muestras se calentaron a una velocidad de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta 800  $^{\circ}\text{C}$ , bajo un flujo constante de  $\text{N}_2$ .

#### Microelectroforésis de láser Doppler

Esta técnica permitió determinar el potencial zeta, para lo cual se prepararon soluciones de copolímeros en agua destilada a concentraciones de 1  $\text{mg mL}^{-1}$ , donde para ajustar el pH se utilizó NaOH al 0.1 N y HCl al 0.1 N.

#### Dispersión de luz dinámica (DLS)

Por medio de esta técnica, variando la temperatura, fue posible determinar la temperatura de transición de fases ( $T_{\text{tr}}$ ) de los floculantes con PNVCL. Para ello se prepararon soluciones de los polímeros a una concentración de 1  $\text{mg mL}^{-1}$  en agua destilada. El barrido de calentamiento fue de 2  $^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ , en un intervalo de 25 a 50  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.8 Síntesis de nanopartículas de plata (AgNPs) estabilizadas con poli(*N*-Vinilpirrolidona) (PNVP)

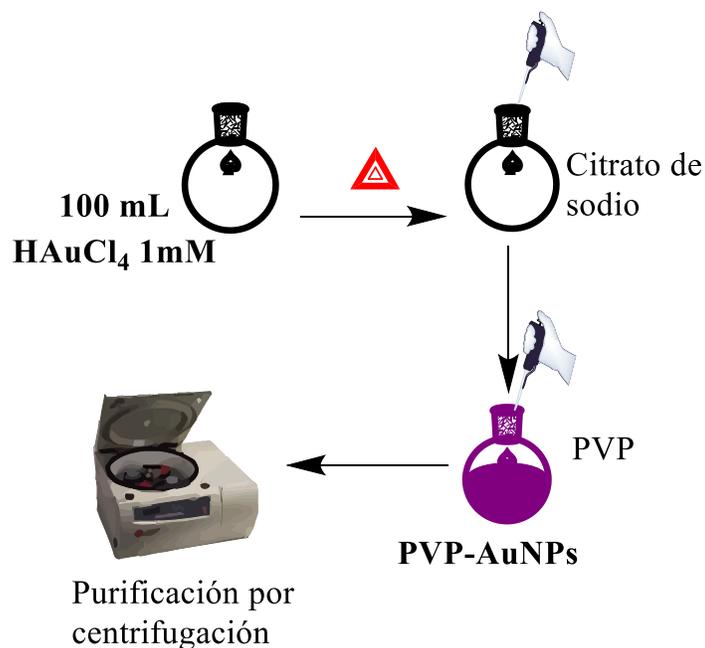
Para llevar a cabo la síntesis como se muestra en la **Figura 10**, primeramente en un matraz de Erlenmeyer de 125 mL se adicionó 47.5 mL de agua destilada, en agitación constante a temperatura ambiente, posteriormente se adicionó 0.5 mL de citrato de sodio (30 mM), inmediatamente después se añadió 0.5 mL de  $\text{AgNO}_3$  gota a gota (5 mM), luego se agregaron 0.5 mL de  $\text{NaBH}_4$  (50 mM) recién preparado; después de un minuto de reacción se adicionó 0.5 mL de PVP de peso molecular de 40 KDa ( $3.6 \text{ mg mL}^{-1}$ ), se dejó reaccionar durante 30 minutos manteniendo agitación constante a 350 rpm, obteniendo con ello una solución amarilla verdosa correspondientes a PVP-AgNPs,<sup>36</sup> la reacción se llevó a cabo libre de la incidencia de la luz. Posteriormente se purificaron por medio de diálisis con una membrana de celulosa con un peso molecular límite de 1 KDa,<sup>37</sup> realizando un primer cambio con agua purificada y 2 cambios con agua destilada cada 2 h en cada caso, a continuación se dejó en diálisis 24 h, y finalmente una vez purificadas se colocaron en refrigeración.



**Figura 10.** Síntesis de PVP-AgNPs.

#### 4.9 Síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) estabilizadas con poli(*N*-Vinilpirrolidona) (PNVP)

La síntesis fue realizada mediante el método de Turkevich como se representa en la **Figura 11**, se siguió la siguiente ruta: En un matraz de fondo redondo de 250 mL, se prepararon 100 mL al 1 mM de  $\text{HAuCl}_4$  con agua destilada, posteriormente en una malla calefactora se calentó hasta alcanzar el punto de ebullición, inmediatamente después se adicionó 5 mL de citrato de sodio al (1% p/p) gota a gota, después la reacción se dejó en ebullición durante 5 min.<sup>38</sup> Posteriormente se adicionó 1 mL de PVP ( $5 \text{ mg mL}^{-1}$ ), obteniendo con ello una solución color púrpura correspondiente a las nanopartículas. La purificación se realizó mediante 1 ciclo de centrifugación a 14,000 rpm,<sup>39</sup> retirando el sobrenadante y redispersando en agua destilada, para finalmente guardarlas en refrigeración.



**Figura 11.** Síntesis de PVP-AuNPs.

#### 4.10 Técnicas analíticas de caracterización de las nanopartículas

##### Espectroscopía de ultravioleta visible (UV-Vis)

La técnica de UV-Vis permitió comprobar la estabilidad de las nanopartículas, con la resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR) de las nanopartículas sintetizadas y purificadas, la cual se observa particularmente en las nanopartículas metálicas en las que los electrones de conducción están lo suficientemente sueltos como para verse afectados por una radiación electromagnética.

##### Microelectroforésis de láser Doppler

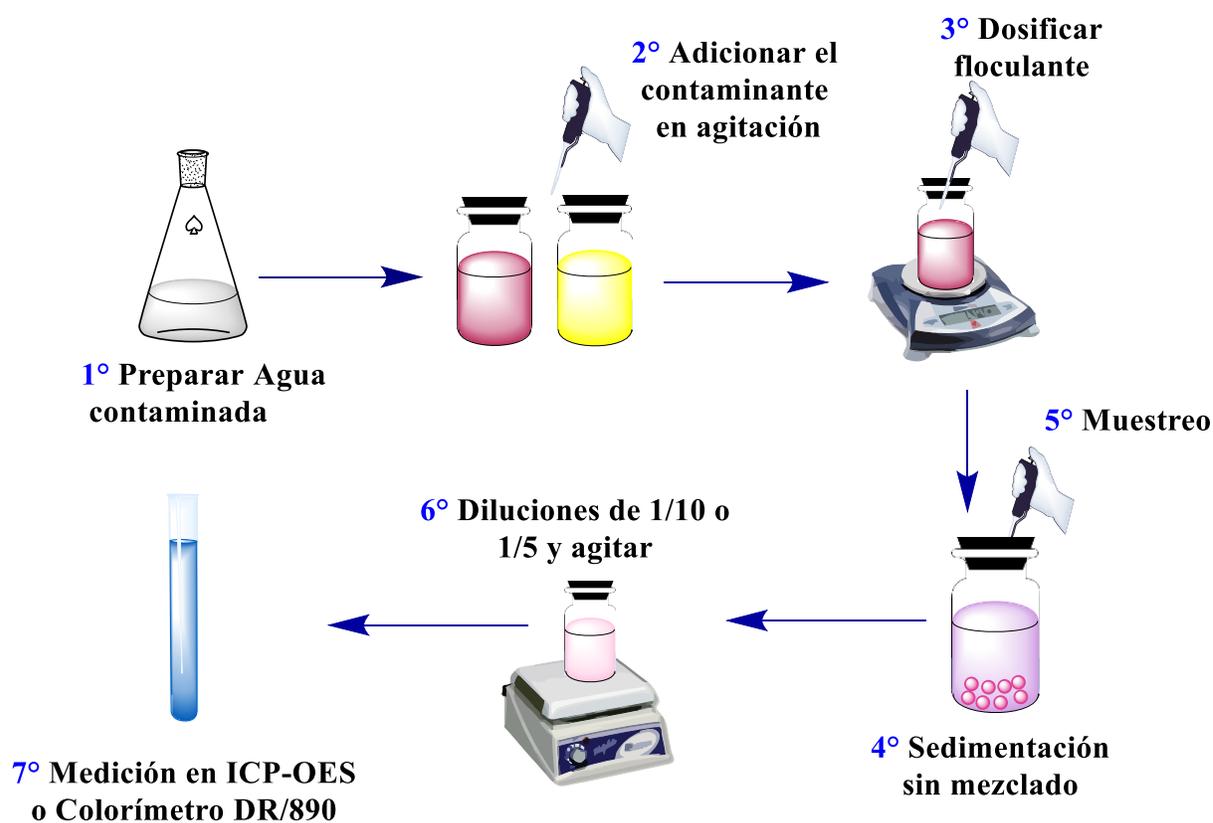
Usando dicha técnica permitió conocer el potencial zeta ( $\zeta$ ) de las nanopartículas, el cual se calcula a partir de la movilidad electroforética, es decir mide pequeños cambios de frecuencia en la luz dispersada, que surgen debido al movimiento de partículas en un campo eléctrico aplicado, y su movimiento y dirección está relacionado con el potencial zeta.

##### Dispersión de luz dinámica (DLS)

Mediante esta técnica fue posible determinar el diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) de nanopartículas en suspensión. El equipo mide las fluctuaciones de la luz dispersada debido al movimiento browniano de las partículas, el cual se relaciona con el tamaño de las mismas mediante la ecuación de Stokes Einstein.

### 4.11 Estudios de floculación

Los estudios de floculación se realizaron en ensayos por lotes, mediante una metodología general, omitiendo el paso de adición del contaminante cuando se hicieron las pruebas sin añadir nanopartículas (**Figura 12**), además se fueron modificando variables como pH, temperatura, turbidez y concentración del polímero, según sea el contexto. Por otra parte se prepararon soluciones madre para cada uno de los floculantes poliméricos en estudio, a concentración de  $500 \text{ mg mL}^{-1}$  y a partir de allí se realizaron los barridos de concentración.



**Figura 12.** Protocolo general de floculación.

#### 4.11.1 Estudios de turbidez con caolín

Esta parte del proyecto se realizó con la finalidad de determinar la turbidez adecuada a la cual se llevarían a cabo las diferentes pruebas de remoción, evaluando principalmente el comportamiento de la precipitación de una suspensión de caolín, a pH 7, con diferente turbidez, dando seguimiento hasta 2 horas, tal como se esquematiza en la **Figura 13**.

La metodología fue la siguiente: Se prepararon 4 soluciones de caolín utilizando un matraz de Erlenmeyer de 125 mL para cada una de las mismas, las cuales se agitaron a 600 rpm.

Para la primera muestra se disolvieron 45 mg de caolinita en 100 mL de agua destilada, dando una turbidez de 515 NTU, considerando que la concentración de 500 mg L<sup>-1</sup> de suspensión de caolín da aproximadamente 511 NTU.<sup>40</sup> De igual manera se disolvió 20 mg de caolín en 100 mL de agua destilada obteniendo con ello una turbidez de 264 NTU, tomando en cuenta que la concentración de 200 mg L<sup>-1</sup> se reportó que daba como resultado 250 NTU.<sup>41</sup> Para una turbidez de 154 NTU se disolvieron 11.4 mg de en 100 mL de agua destilada. Finalmente se obtuvo una turbidez de 74 NTU con 5.4 mg en 100 mL. Una vez obtenidas las soluciones madre se realizaron las pruebas. Primeramente, en agitación se tomaron 15 mL de muestra, de las cuales estando en reposo, se tomaron alícuotas del sobrenadante de 1 mL cada 20 min hasta 1 h, y después de ello se tomó una última muestra una hora después. Posteriormente se diluyeron en agua destilada en un factor de 1/10, luego se agitaron con un agitador vortex y finalmente se realizó la medición de turbidez con el colorímetro DR/890.



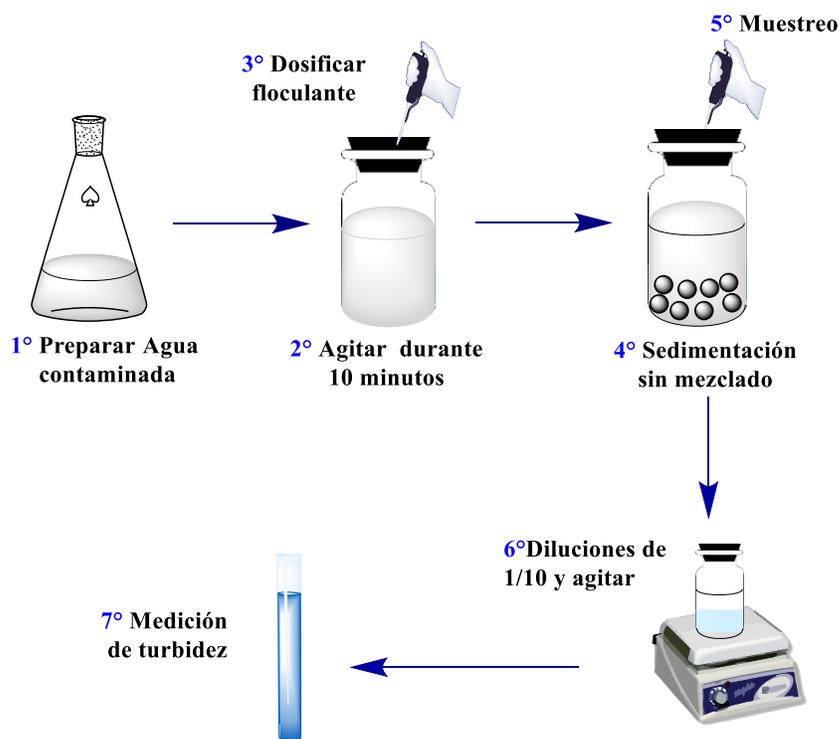
**Figura 13.** Metodología de estudios de precipitación con caolín.

#### 4.11.2 Remoción de turbidez utilizando caolín como modelo

La remoción de turbidez se determinó en pruebas por lote en viales con 15 mL de agua contaminada con caolín a 150 y 250 NTU inicial, a pH de 7. Para la preparación del agua contaminada se realizó en un matraz Erlenmeyer de 1000 mL, en el cual se disolvieron 100 mg de caolín en 1 L de agua destilada, obteniendo 150 NTU, también se disolvieron 100 mg de caolín en 500 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer para una turbidez de 250 NTU.

Una vez preparada la suspensión de caolín, y ajustado el pH 7, se llevó a cabo el protocolo de pruebas de la siguiente manera: En agitación se tomaron 15 mL de muestra de agua contaminada, se adicionó la concentración de polímero a estudiar, inmediatamente después que se inició la agitación de 100 rpm por 10 minutos, esto con la finalidad de aumentar la interacción del contaminante con el floculante y permita la formación de flóculos de mayor tamaño. Posteriormente se dejaron en sedimentación sin mezclado por 50 minutos, ello para que puedan sedimentar las partículas coloidales desestabilizadas, en este periodo de tiempo se fueron realizando muestreos del sobrenadante cada 20 minutos, los cuales se diluyeron con factor de 1/10 en agua destilada. Antes de realizar las mediciones de turbidez las muestras se agitaron con el Mezclador Vortex de Labnet. Finalmente se realizaron las mediciones de turbidez con un colorímetro DR/890 (HACH, fuente de luz de LED:  $\lambda=420, 520, 560$  y  $610$  nm), el cual utiliza el principio de Nefelometría, donde el equipo irradia un haz de luz sobre la muestra, esta se dispersa debido a la presencia de partículas en el agua, por lo que el equipo cuantifica y reporta el dato en Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU) o (FAU), según las calibraciones que emplean los mismos estándares primarios de formacina.<sup>42</sup>

Las variables del proceso para obtener la concentración óptima del floculante fueron estudiadas a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ , y una vez determinada dicha concentración se realizaron estudios a  $35^\circ\text{C}$  y  $45^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , en un baño de aceite siguiendo el protocolo antes mencionado, además para los polímeros injertados con PNVCL y poli (ácido acrílico) se realizaron pruebas a pH 6, 7 y 8, ajustando el pH con ácido acético 0.1 M e hidróxido de sodio 0.1 M para cada una de las pruebas.



**Figura 14.** Metodología de estudios de floculación con caolín.

#### 4.11.3 Estudios de remoción de AgNPs y AuNPs

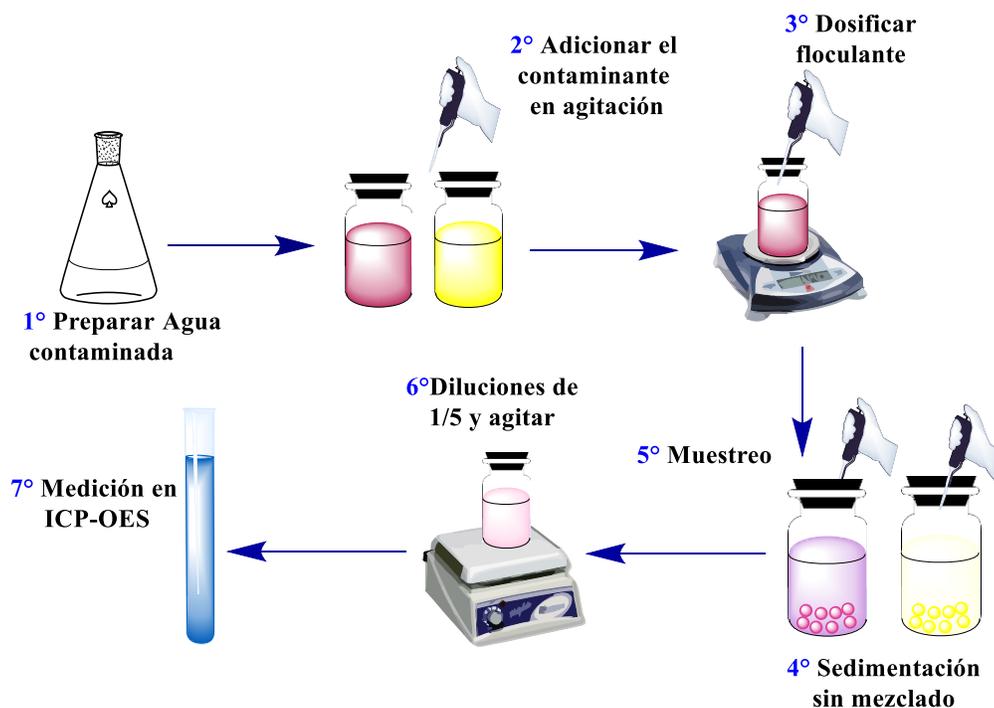
La remoción AgNPs y AuNPs se determinó en pruebas por lote en muestras de 15 mL de agua contaminada con caolín, la cual se preparó en un matraz Erlenmeyer de 1000 mL, para ello se disolvieron 100 mg de caolín en 1 L de agua destilada obteniendo una turbidez de 150 NTU, adicionando 2 concentraciones de nanopartículas.

El protocolo que se siguió fue el siguiente: De la solución madre en agitación se tomaron 15 mL de muestra de agua contaminada con caolín, posteriormente se añadieron los microlitos de solución de nanopartículas para obtener la concentración inicial deseada (1.5 ppm o 7.5 ppm) según el estudio a realizar, es importante mencionar que para las pruebas mezclando nanopartículas, se adicionaron 7.5 ppm de cada tipo de nanopartículas (AgNPs y AuNPs) en una misma muestra, ello manteniendo una agitación de 150 rpm, posteriormente se adicionó el floculante a la concentración óptima del polímero a estudiar (1 ppm para el Quitosano, 0.5 ppm para los polímeros injertados con PNVCL y PAAc), dejando en agitación de 100 rpm por 10

minutos, esto con la finalidad de aumentar la interacción de dichas nanopartículas con el floculante y permita la formación de flóculos de mayor tamaño. Posteriormente se dejaron en sedimentación sin mezclado por 50 minutos, ello para que sedimentaran las partículas coloidales desestabilizadas, en este periodo de tiempo se fueron realizando muestreos de 1 mL del sobrenadante cada 20 minutos, considerando que el tiempo inicial fue al añadir el floculante, es decir un protocolo de floculación de 60 minutos.

Después dichas muestras se diluyeron con factor de 1/5 en agua destilada. Antes de realizar las mediciones de concentración de nanopartículas, las muestras se agitaron a velocidad media con el Mezclador Vortex de Labnet. Finalmente se realizaron las mediciones para la cuantificación de Ag y Au por medio de ICP-OES. Cabe mencionar que las pruebas en su mayoría se realizaron por duplicado y triplicado para cada polímero.

Para este contexto se realizaron pruebas a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  y  $45 \pm 1^\circ\text{C}$ , el pH a 7 del agua contaminada fue ajustado con soluciones de ácido acético 0.1 M e hidróxido de sodio 0.1 M.



**Figura 15.** Metodología de estudios de estudios de floculación con nanopartículas.

## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Quitosano purificado y su caracterización

En este proyecto se utilizó quitosano de peso molecular medio, obtenido de manera comercial en Sigma Aldrich México, una vez realizada la purificación del mismo se procedió a caracterizar con las diferentes técnicas que a continuación se mencionan.

Con la finalidad de poder obtener el peso molecular promedio por viscosimetría (Mv) del quitosano purificado se preparó una solución madre de 100 mL a una concentración de 2 mg mL<sup>-1</sup> de quitosano, en un medio de 0.5 M de ácido acético y 0.25 M de NaCl, posteriormente se prepararon diluciones con concentraciones de 0.00 a 0.14 g dL<sup>-1</sup>, filtrando cada muestra preparada antes de realizar las pruebas, para ello se utilizó un filtro de nylon con diámetro de poro de 0.2 µm. Con los diferentes tiempos obtenidos en las pruebas y utilizando la **Ecuación 1**, se obtiene la viscosidad específica ( $\eta_{sp}$ ), donde  $t_{sol}$  es tiempo de flujo del líquido puro y  $t_l$  tiempo de flujo en solución (**Tabla 1**), posteriormente con la ecuación de Huggins (**Ecuación 2**), por medio de regresión lineal graficando la concentración (CB), respecto a la razón de la viscosidad específica por la concentración ( $\eta_{sp}/CB$ ), se obtuvo la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , que dio como resultado 5.4338 dL g<sup>-1</sup> **Figura 16** :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_l}{\eta_l} = \frac{t_{sol} - t_l}{t_l} \quad (1)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{CB} = [\eta] + K_H[\eta]^2 CB \quad (2)$$

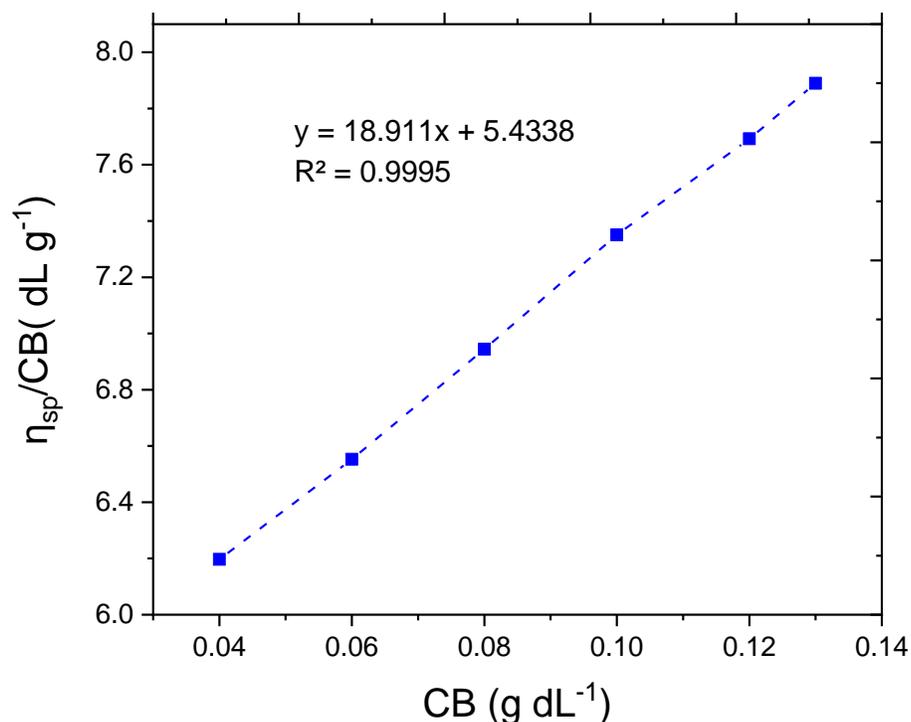
Con el valor de la viscosidad intrínseca, se procedió a calcular el peso molecular promedio por viscosimetría, despejando la ecuación de Houwink-Sakurada (**Ecuación 3**), y utilizando las constantes **K** con un valor de  $2.14 \times 10^{-3} \text{ mL g}^{-1}$  y **a** igual a 0.657 reportadas por Rodríguez y colaboradores,<sup>35,43</sup> el peso molecular promedio por viscosimetría da un valor de 152 KDa, el cual es un valor de peso molecular medio.

$$Mv = ([\eta]/K)^{1/a} \quad (3)$$

**Tabla 1.** Datos obtenidos y calculados para determinar  $Mv$  del quitosano.

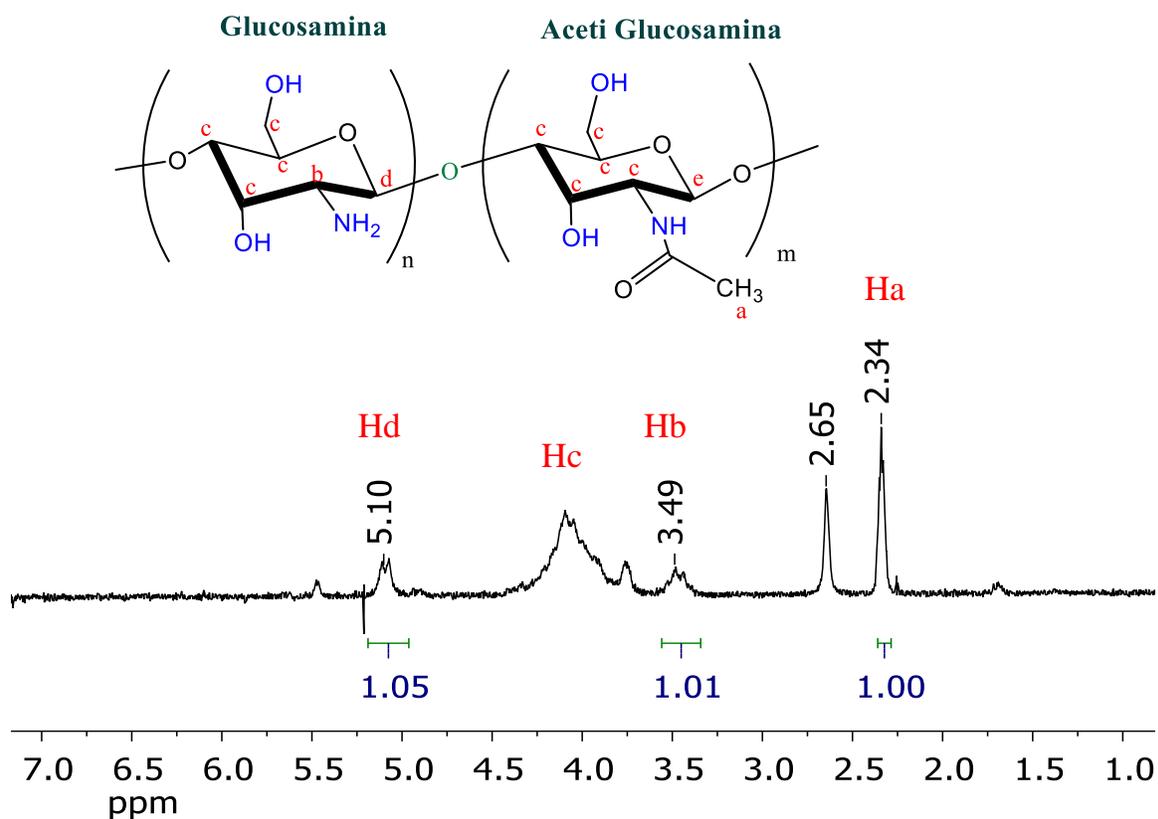
Muestra	CB (g dL <sup>-1</sup> )	t(s) <sup>a</sup>	$\eta_{sp}$	$\eta_{sp}/CB$ (dL g <sup>-1</sup> )
M <sub>0</sub>	0.00	117	0	
M <sub>1</sub>	0.04	146	0.247	6.196
M <sub>2</sub>	0.06	163	0.393	6.552
M <sub>3</sub>	0.08	182	0.555	6.944
M <sub>4</sub>	0.10	203	0.735	7.350
M <sub>5</sub>	0.12	225	0.923	7.692
M <sub>6</sub>	0.13	237	1.025	7.889

<sup>a</sup> tiempos obtenidos para cada muestra, utilizando viscosímetro capilar Ubbelohde



**Figura 16.** Regresión lineal para determinar viscosidad intrínseca.

El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H) obtenido para el quitosano se muestra en la **Figura 17**, para el cual la asignación de las señales de los diferentes protones presentes en las unidades acetiladas (A) y desacetiladas (D) fue la siguiente: Los protones del grupo metilo de las unidades repetitivas de la acetil glucosamina se observan a un desplazamiento químico de 2.34 ppm (Ha). La señal a 3.49 ppm (Hb) corresponde al protón unido al carbono 2 de la glucosamina, las señales situadas entre 3.6 y 4.6 ppm (Hc) se atribuyen a los protones de los carbonos 2 al 6 de la acetil glucosamina y del carbono 3 al 6 de la glucosamina, también se observa una señal a 5.10 ppm que integra para el protón correspondiente del carbono 1 de la unidad repetitiva de la glucosamina (Hd) y finalmente a 5.4 ppm se ve una señal pequeña correspondiente al protón de la unidad repetitiva de la acetil glucosamina.



**Figura 17.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de quitosano. Solvente D<sub>2</sub>O/DCl.

A partir de los datos obtenidos por RMN-<sup>1</sup>H, y con la **Ecuación 4**, se obtuvo el grado de desacetilación (*GD*), haciendo uso de la integral de Hd y Ha, resultando con ello un 76% de grado de desacetilación.

$$GD = \left[ \frac{Hd}{Hd + \frac{1}{3}(Ha)} \right] \times 100 \quad (4)$$

Se utilizó la **Ecuación 5** con la finalidad de conocer el peso molecular de la glucosamina que se encuentra en el quitosano ( $M_{Glu}$ ), lo cual da un resultado de 115 KDa, además con la **Ecuación 6** se logró obtener el peso molecular de la acetil-glucosamina en el polisacárido

( $M_{Aglu}$ ), dando el valor de 36 KDa, cabe mencionar que para cada ecuación antes mencionada  $M_{ch}$  es el peso molecular del quitosano anteriormente calculado.

$$M_{Glu} = (0.76)(M_{ch}) \quad (5)$$

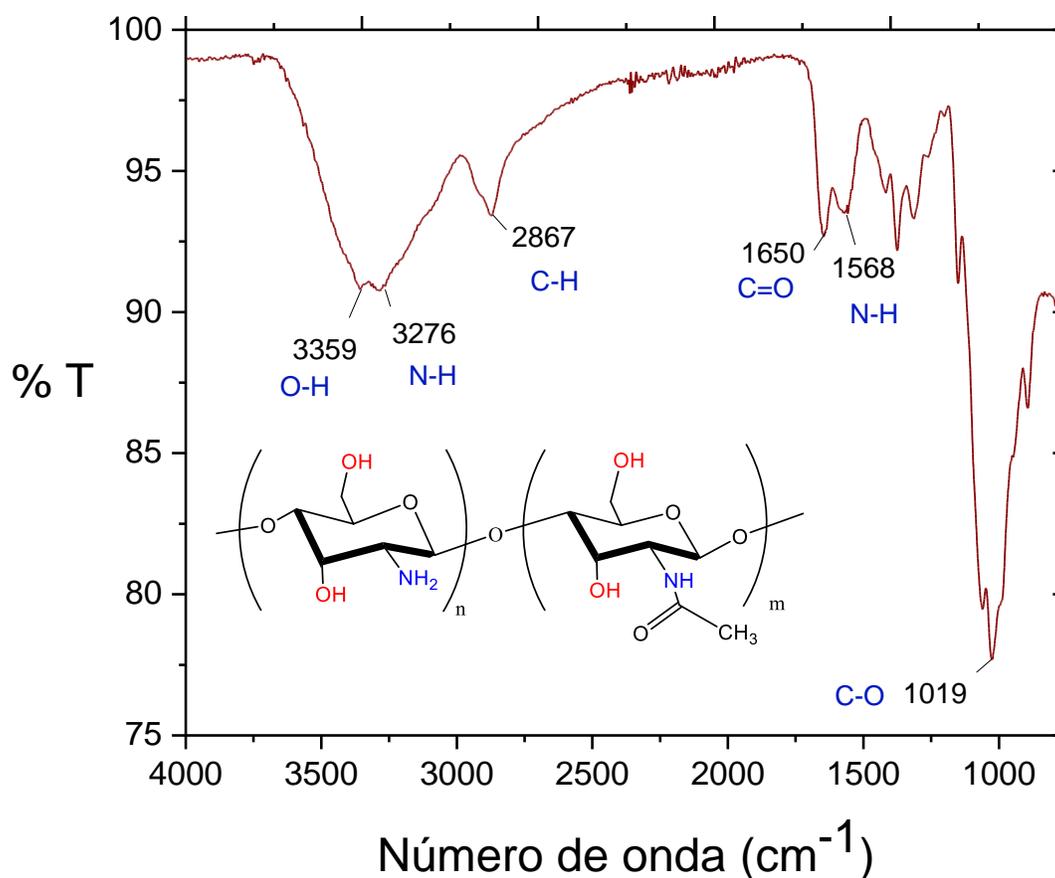
$$M_{Aglu} = (0.24)(M_{ch}) \quad (6)$$

Posteriormente se realizaron los cálculos para conocer las unidades repetitivas de glucosamina ( $U_{glu}$ ), donde para ello se utilizó la **Ecuación 7**, donde se dividió el peso molecular de glucosamina ( $M_{Glu}$ ) entre el peso molecular de una unidad repetitiva ( $M1_{GluR}$ ), obteniendo con ello 645 unidades repetitivas. También con la **Ecuación 8**, determinó las unidades repetitivas de la acetil-glucosamina ( $U_{AGlu}$ ), con la cual se dividió el peso molecular de la acetil glucosamina obtenidos anteriormente, entre el peso molecular de una unidad repetitiva ( $M1_{AGluR}$ ), obteniendo como resultado 165 unidades repetitivas de acetil-glucosamina.

$$U_{Glu} = \frac{M_{Glu}}{M1_{GluR}} \quad (7)$$

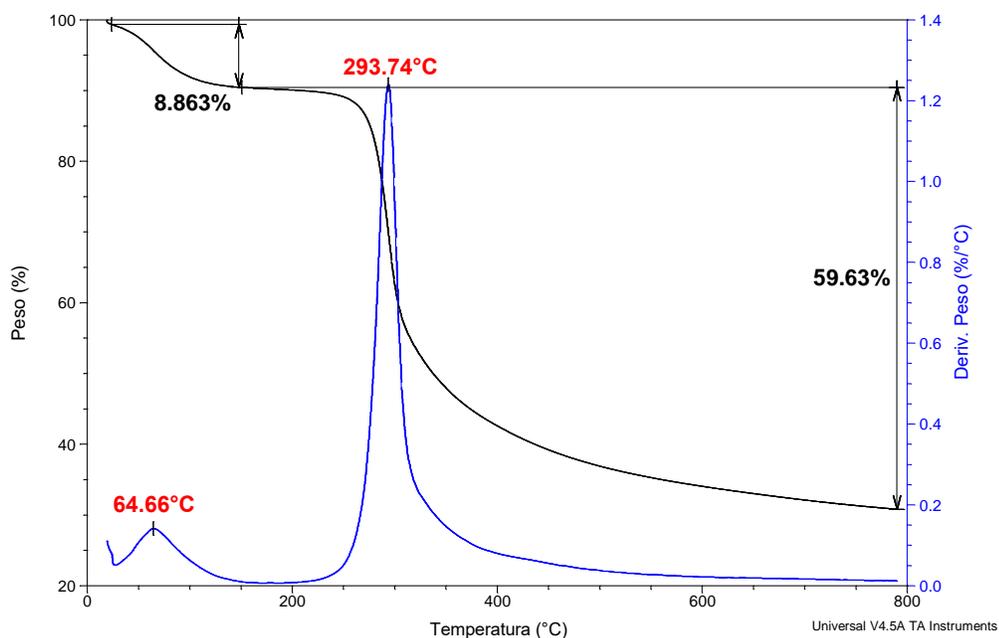
$$U_{AGlu} = \frac{M_{Aglu}}{M1_{AGluR}} \quad (8)$$

En la **Figura 18** se presenta el espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del quitosano, donde la banda observada a  $3359\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilos (R-OH), la señal a  $3276\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de los grupos aminos presente en el polisacárido. En cuanto a la banda localizada a  $2867\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir al estiramiento asimétrico de los enlaces C-H, a  $1650\text{ cm}^{-1}$  se presenta una señal de estiramiento correspondiente al carbonilo de las amidas y una flexión de los grupos aminos a  $1568\text{ cm}^{-1}$ . Además, se observa una banda en el número de onda  $1064\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento producido por la vibración del C-O.



**Figura 18.** Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del quitosano purificado.

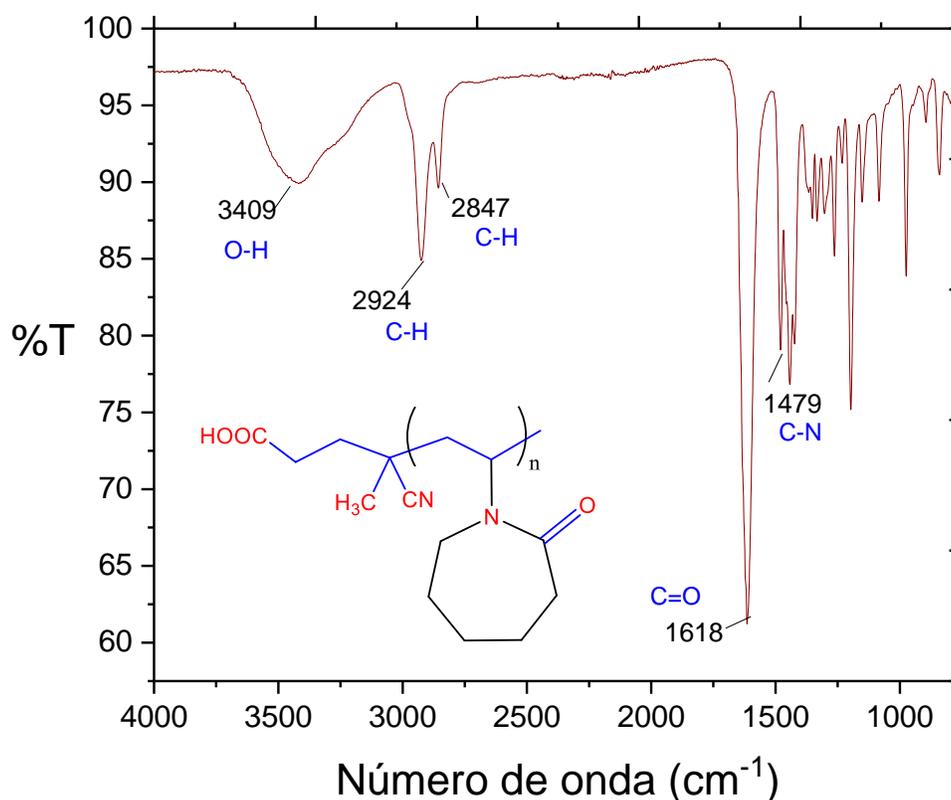
La estabilidad térmica del quitosano se caracterizó por medio de TGA, de 20 °C a 800 °C, en atmosfera de N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, donde se puede apreciar (**Figura 19**) una primera etapa de descomposición entre un intervalo de 40 °C a 150 °C asociada a la pérdida de compuestos volátiles y agua, la cual esta última se encuentra unida a la superficie del quitosano por puentes de hidrógeno con los grupos O-H, posteriormente se aprecia una segunda descomposición importante a una temperatura máxima de 293 °C, con una pérdida de peso del 59.33%, lo cual se le atribuye a la despolimerización de las unidades acetiladas y desacetiladas, además se puede observar que se genera un residuo del 31.5% a 800 °C.



**Figura 19.** Termogramas de TGA y DTG del quitosano. Velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> y atmósfera de nitrógeno.

## 5.2. Síntesis de poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL) con grupo ácido terminal

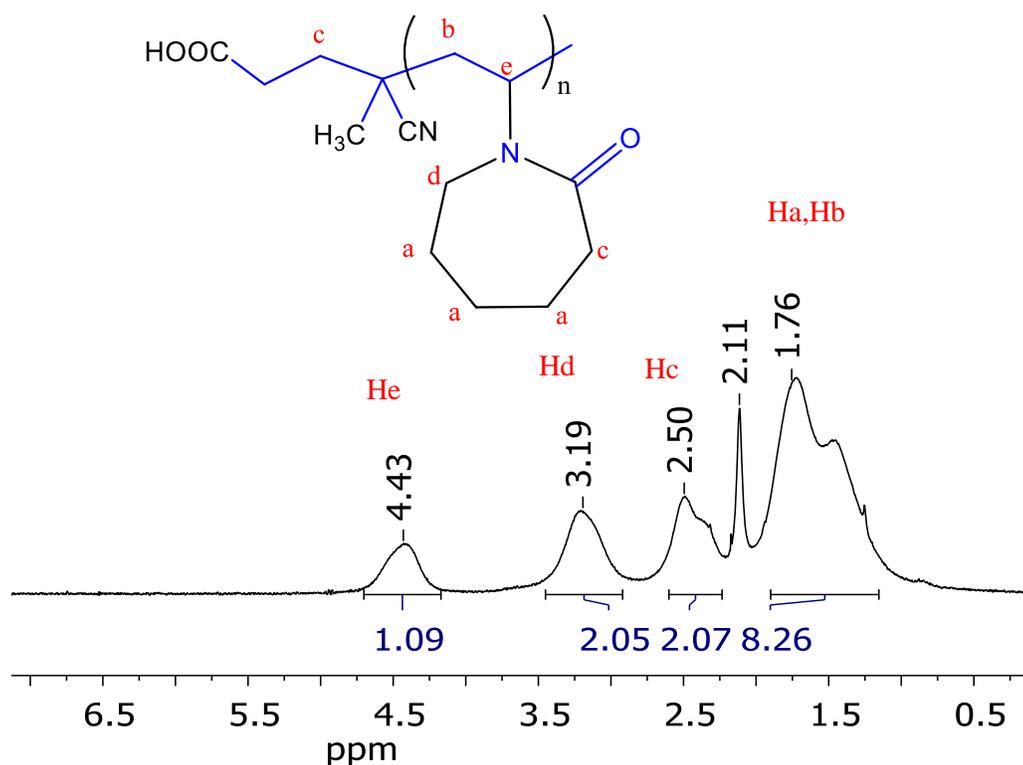
El espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de PNVCL-27 se presenta en la **Figura 20**, se observa una señal correspondiente a la vibración del estiramiento ancha O-H a  $3409\text{ cm}^{-1}$ , debido al grupo ácido terminal y además que el polímero absorbe la humedad del aire con facilidad. Las bandas de estiramiento C-H alifáticos son observadas a  $2924\text{ cm}^{-1}$  y  $2847\text{ cm}^{-1}$ , también se observa a  $1618\text{ cm}^{-1}$  la señal de estiramiento de C=O de la amida terciaria, la banda de estiramiento C-N se presenta a  $1479\text{ cm}^{-1}$ . Revisar **Anexo 1** para IR de PNVCL-45.



**Figura 20.** Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de PNVCL-27.

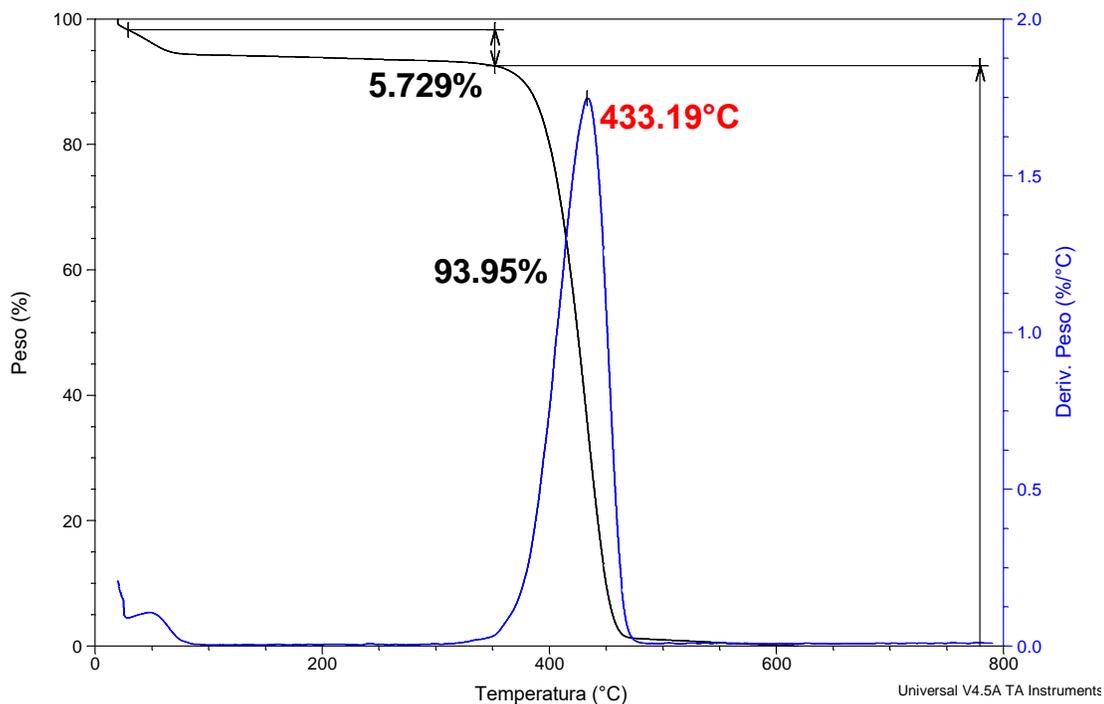
El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H) obtenido para PNVCL-27 se presenta en la **Figura 21**, en donde se observa una señal ancha comprendida entre un desplazamiento químico de 1.07 ppm y 1.97 ppm, la cual integra para 8 hidrógenos, de las cuales

6 hidrógenos correspondientes a los metilos del anillo de la caprolactama (Ha) y 2 hidrógenos de la cadena principal (Hb). También se observa un desplazamiento a 2.5 ppm que integra para los hidrógenos de los metilenos vecinos al C=O de la lactama (Hc), entre 2.86 ppm y 3.5 ppm se observa una señal que integra para los hidrógenos adyacentes al grupo amida (Hd), por último la señal a un desplazamiento químico a 4.43 ppm integra para el hidrógeno del metino de la cadena principal unido a la lactama (He).<sup>44</sup> Ver el otro polímero (PNVCL-45) en **Anexo 2**.



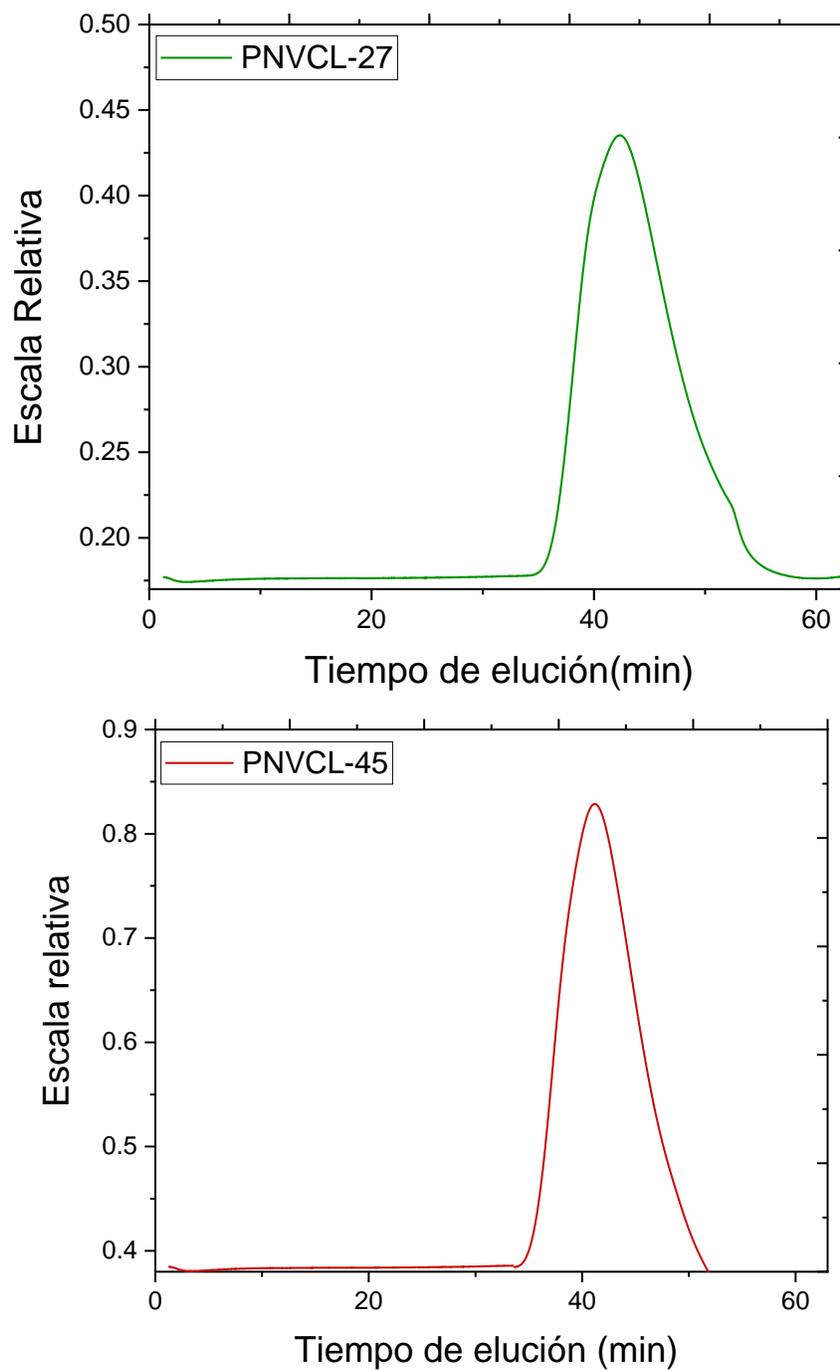
**Figura 21.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de PNVCL-27. Solvente CDCl<sub>3</sub> a 30 °C.

La estabilidad térmica de la PNVCL-27 se caracterizó por medio de TGA, de 20 °C a 800 °C, en atmosfera de N<sub>2</sub> y una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, como se puede observar en la **Figura 22**, en la cual el termograma presenta una perdida inicial de 5.7% correspondiente a sustancias volátiles y humedad absorbida, posteriormente se observa una fuerte pérdida de peso del 94% a una temperatura máxima de 433 °C, lo que indica que se produce la degradación del polímero en forma de despolimerización.



**Figura 22.** TGA y DTG de PNVCL-27. Velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y atmósfera de nitrógeno.

Los pesos moleculares promedio en número ( $M_n$ ) y la dispersidad de los polímeros de PNVCL-COOH se determinaron por GPC, obteniendo con ello el cromatograma observado en la **Figura 23**, donde se observa un peso molecular de 27 KDa y 45 KDa con una dispersidad de 1.4 y 1.3 respectivamente. **Anexo 3** TGA de PNVCL-45.



**Figura 23.** Cromatogramas de PNVCL-27 y PNVCL-45.

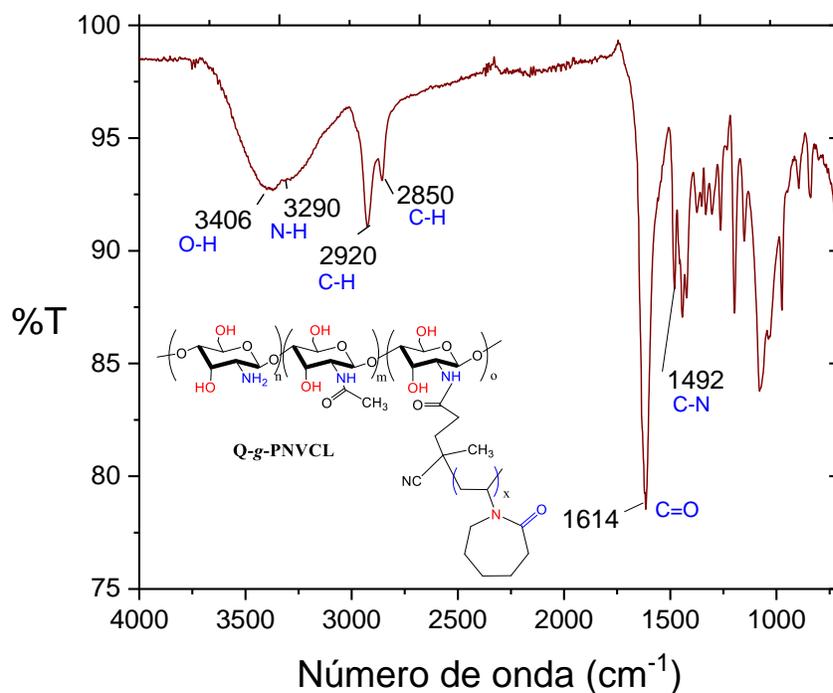
**Tabla 2.** Condiciones de reacción y datos de composición de poli(*N*-vinilcaprolactama) con grupo ácido terminal.

POLÍMERO	(NVCL) [M] <sup>a</sup>	(ACVA) [M] <sup>b</sup>	t <sub>rx</sub> (h)	M <sub>n</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Đ <sup>c</sup>
PNVCL-27	2.00	0.01	3	27,000	1.4
PNVCL-45	2.00	0.008	3	45,000	1.3

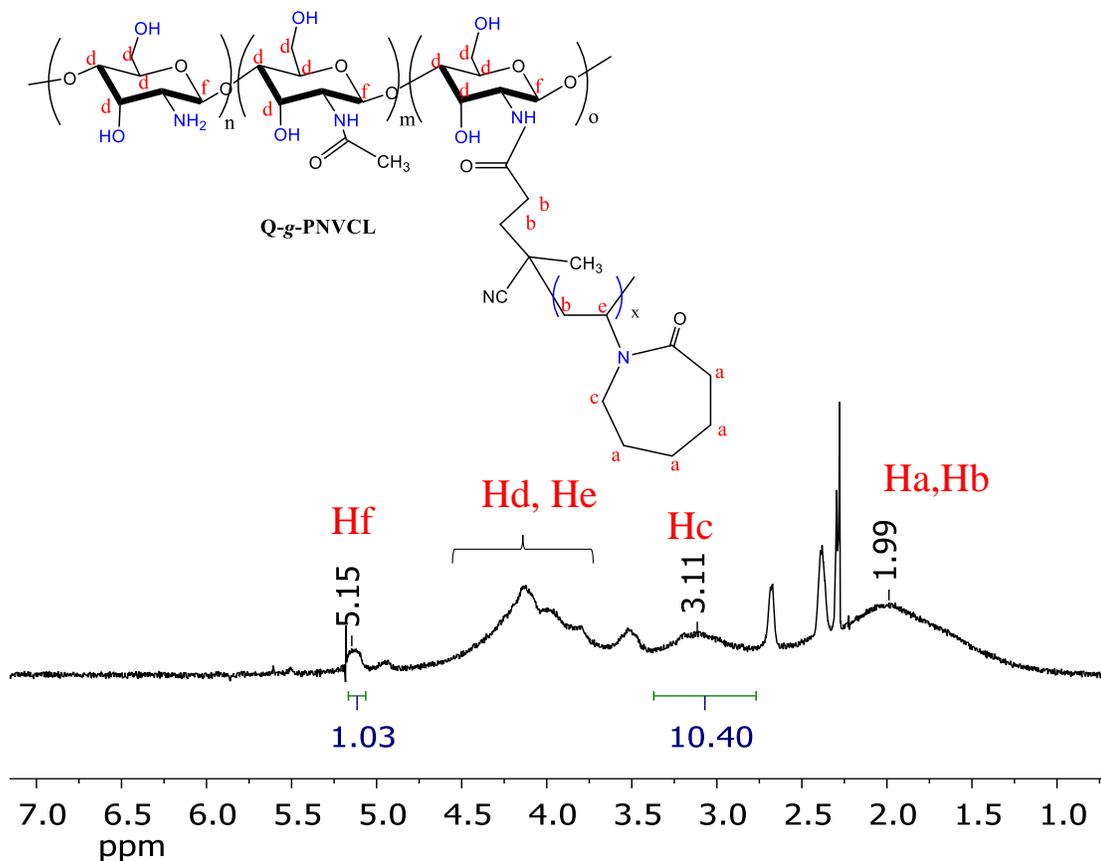
<sup>a</sup>Concentración de monómero. <sup>b</sup> Concentración de iniciador. <sup>c</sup> índice de Dispersidad.

### 5.3 Síntesis de quitosano injertado con PNVCL: Q-g-PNVCL

En la **Figura 24** se presenta el espectro de infrarrojo por transformada de Fourier del injerto Q-g-PNVCL-27, donde se puede observar una señal de estiramiento característico del grupo hidroxilo a 3409 cm<sup>-1</sup>, además a 2920 cm<sup>-1</sup> y 2850 cm<sup>-1</sup> se presenta la señal de estiramiento C-H alifáticos. En 1614 cm<sup>-1</sup> se presenta la señal de estiramiento de C=O, la cual se atribuye a la reacción de amidación de las amidas secundarias del injerto producido y a 1492 cm<sup>-1</sup> se observa la banda de estiramiento C-N de los grupos amino.

**Figura 24.** Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de copolímero Q-g-PNVCL-27.

El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN- $^1\text{H}$ ) obtenido para Q-g-PNVCL-27 se presenta en la **Figura 25**, en donde se puede observar una señal ancha comprendida entre un desplazamiento químico de 1.2 ppm y 2.5 ppm, la cual se atribuye a los hidrógenos del anillo de la caprolactama (Ha) y los hidrógenos unidos a la cadena principal del injerto (Hb), también se aprecia un desplazamiento químico a 3.11 ppm que se atribuye a los metilenos alfa al grupo amida del anillo de la lactama (Hc). También se observa una señal que se encuentra entre un desplazamiento químico de 3.6 ppm y 4.7 ppm, correspondiente a los protones del anillo del quitosano (Hd) y a la señal solapada (He) que integra para el hidrógeno del etileno de la cadena principal unido a la lactama, por último se observa una señal a 5.15 ppm (Hf) que integra para el protón correspondiente del carbono 1 de la unidad repetitiva de la glucosamina. (Ver otro copolímero en **Anexo 4**).



**Figura 25.** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de Q-g-PNVCL-27. Solvente  $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$ .

Por medio de RMN-<sup>1</sup>H, se procedió a cuantificar las cadenas que se injertaron de PNVCL, donde utilizando la **Ecuación 9** se determinó el grado de polimerización promedio en número de PNVCL-COOH ( $X_n$ ), en la cual  $M_n$  es peso molecular promedio en número del polímero y el peso molecular de la unidad repetitiva es  $M_0$ , análogamente se realizó el cálculo del grado de polimerización promedio en número para el quitosano  $X_n$ , tomando en cuenta  $M_n$  igual a 152 KDa del quitosano y  $M_0$  como las unidades de glucosamina, que es donde se llevó la reacción de amidación del injerto.

Posteriormente para conocer el factor de comparación ( $F_{com}$ ), se utilizó la **Ecuación 10**, en la cual  $hi$  es el hidrógeno de la señal que se requiere según sea el caso, para las cadenas de PNVCL se utilizó la integral de (Hc), y para el quitosano se determinó con (He) que integra para el protón de una unidad repetitiva de la glucosamina. Con lo anterior, y utilizando la **Ecuación 11**, se procedió a determinar el número de cadenas injertadas de PNVCL-COOH, siendo  $F_{com(PNVCL)}$  el factor de comparación de PNVCL-COOH y  $F_{com(Q)}$  el factor de comparación de quitosano, obteniendo como resultado 25 cadenas injertadas.

$$X_n = \frac{M_n}{M_0} \quad (9)$$

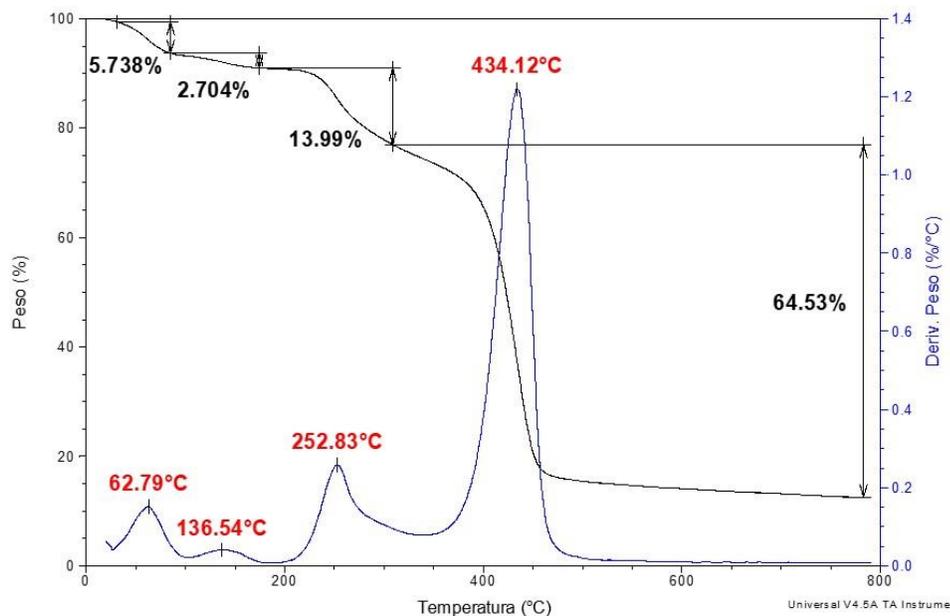
$$F_{com} = \frac{hi}{X_n} \quad (10)$$

$$C_{inj(PNVCL)} = \frac{F_{com(PNVCL)}}{F_{com(Q)}} \quad (11)$$

Con la finalidad de calcular el porcentaje en peso de PNVCL que se injertó en el copolímero Q-g-PNVCL se utilizó la **Ecuación 12**, donde Mn es el peso molecular de las cadenas de PNVCL-COOH y Mch es el peso molecular del quitosano, el cual es de 152 kDa, obteniendo como resultado un 81.62% PNVCL en el injerto.

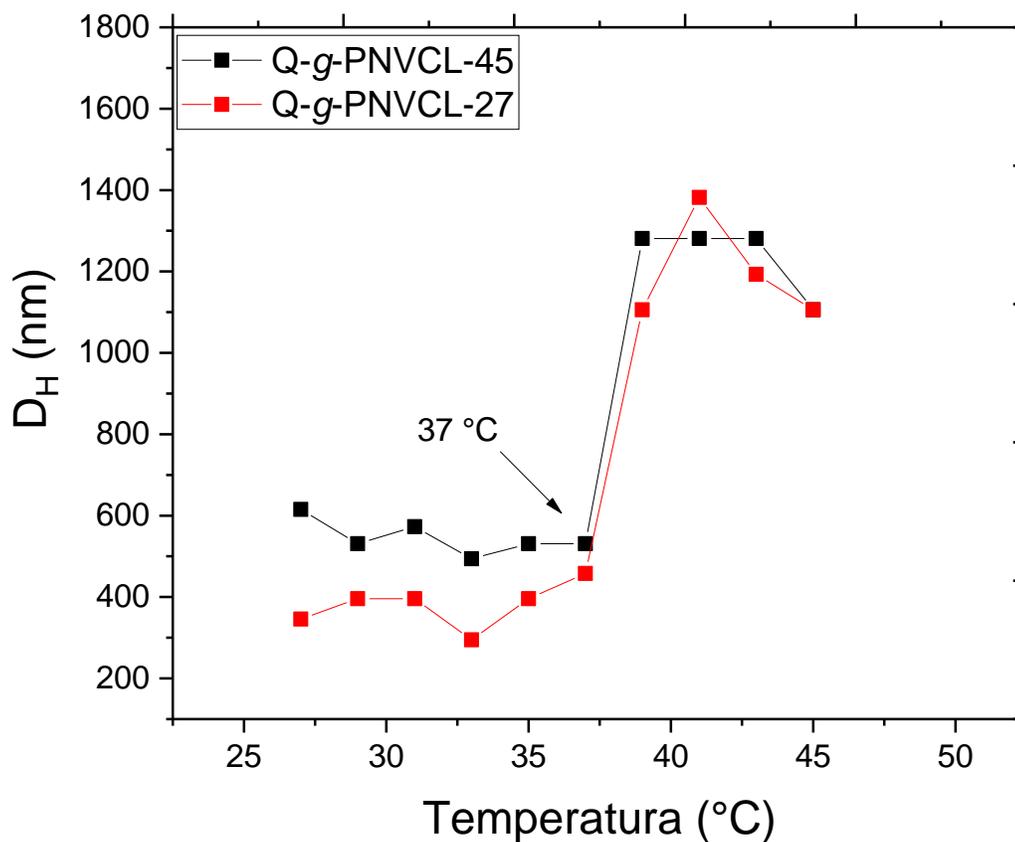
$$\%PNVCL_{inj} = \left[ \frac{C_{inj(PNVCL)} \times Mn}{(C_{inj(PNVCL)} \times Mn) + Mch} \right] \times 100 \quad (12)$$

La estabilidad térmica de Q-g-PNVCL-27 se caracterizó por medio de TGA, de 20 °C a 800 °C, en atmosfera de N<sub>2</sub> y a una velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup>, en la **Figura 26** se presenta el termograma, donde se observa una pérdida a una temperatura máxima de 62 °C del solvente residual, además se observa una segunda pérdida del 2.4%, la cual se le tribuye a la humedad absorbida, posteriormente se puede observar una pérdida del 13% a una temperatura máxima de 252 °C, ello debido a la despolimerización de las cadenas acetiladas y desacetiladas del quitosano, por ultimo ocurre una pérdida del 64.5%, a una temperatura máxima de 434 °C, lo cual se le atribuye a la despolimerización de las cadenas de PNVCL injertadas en el copolímero, se reporta TGA de otro copolímero en el **Anexo 5**.



**Figura 26.** Termogramas de TGA y DTG de Q-g-PNVCL-27. Velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y atmósfera de nitrógeno.

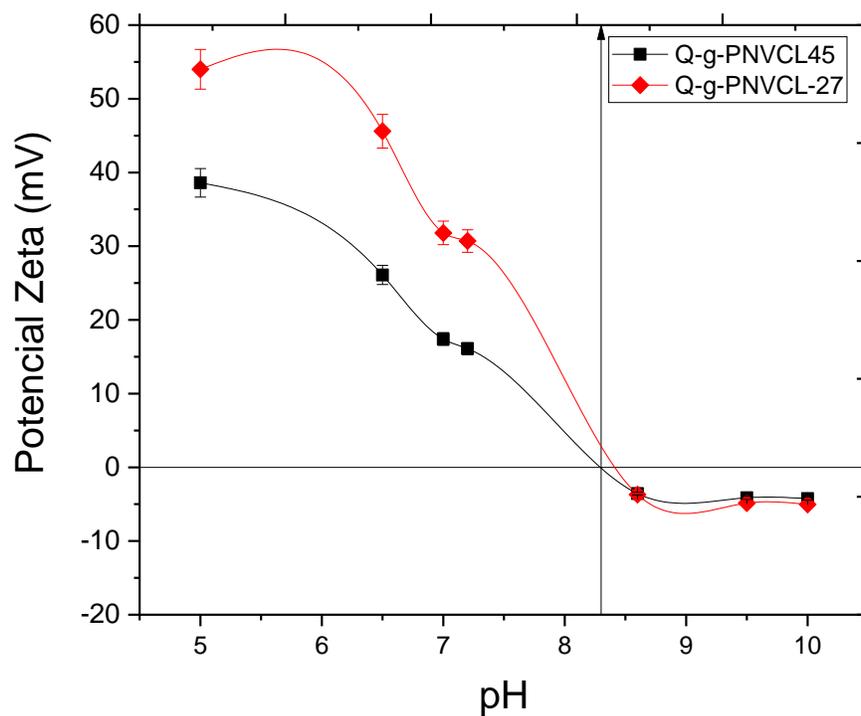
En la **Figura 27** se presenta la temperatura de transición de fases (ligada a la LCST) para los copolímeros injertados con PNVCL, esto se realizó mediante un barrido de temperatura de  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en la cual su valor se presenta a  $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , esto se debe por ejemplo que para el injerto Q-g-PNVCL-27, el diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) pasa de  $455\text{ nm}$  a  $1117\text{ nm}$ , este aumento se atribuye a que dichos polímeros al ser sensibles a los cambios de temperatura se vuelven más hidrófobos y se aglomeran. También se pudo observar una disminución el  $D_H$  a partir de los  $43\text{ }^{\circ}\text{C}$ , lo cual muy probablemente se debe a la precipitación de aglomerados de mayor tamaño. Además se observa que la temperatura de transición de fases ligada a la LCST no cambia para el caso de Q-g-PNVCL-45.



**Figura 27.** Temperatura de transición de fases en agua de copolímeros Q-g-PNVCL.

Con la finalidad de determinar la carga superficial de los injertos de quitosano con PNVCL, se realizó un barrido de potencial zeta, como se aprecia en la **Figura 28**, de la cual podemos resaltar que estos presentaron carga superficial positiva en los valores de pH 6 y 7, esto se atribuye principalmente a la interacción de los grupos aminos primarios del quitosano que se ionizan al estar en un medio ácido, es por ello que al ir aumentando el pH la carga superficial positiva disminuye y a un pH 8 se acercó al punto isoeléctrico (potencial zeta= 0). Cabe mencionar que los valores de pZ para el esqueleto de quitosano solo fueron de 15 y 9 mV a pH 6 y pH 7, respectivamente. Es decir, el pZ de los injertos fue notablemente más positivo a

estos valores de pH, evidenciando la incorporación de las cadenas de PNVCL sobre el esqueleto de quitosano.



**Figura 28.** Potencial Zeta de Copolímeros Q-g-PNVCL.

**Tabla 3:** Condiciones de reacción y datos de composición de copolímeros de quitosano injertado con PNVCL.

COPOLÍMERO	(Q/PNVCL) <sup>a</sup>	t <sub>rx</sub> (d)	C <sub>Inj</sub>	PNVCL <sup>b</sup> (%)	T <sub>tx</sub> (°C)	pZ <sup>c</sup> (mV)
Q-g-PNVCL-45	1/10	3	18	84	37	17.8
Q-g-PNVCL-27	1/10	3	25	81	37	31.16

<sup>a</sup> Relación de alimentación en mol. <sup>b</sup> % peso por RMN-H<sup>1</sup>. <sup>c</sup> Potencial Zeta a pH 7

### 5.5 Funcionalización de Q-g-PNVCL con grupos metacrilato y síntesis de quitosano injertado con PNVCL y Poli (ácido acrílico): Q-g-(PNVCL;PAAc)

El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN- $^1\text{H}$ ) que se logró obtener para Q-g-PNVCL-45 funcionalizado con grupo metacrilato se observa en la **Figura 29**. De manera general se pueden visualizar las señales anchas con un desplazamiento químico de 1 ppm a 2.83 ppm correspondiente a los protones del anillo de la caprolactama y los grupos metilo del quitosano (Ha), posteriormente se presenta otra señal ancha entre 2.83 ppm y 4.6 ppm, la cual se le atribuye a los protones correspondientes del quitosano (Hb), además a un desplazamiento químico de entre 4.6 ppm y 5.1 ppm la señal correspondiente al protón del carbono 1 de la unidad repetitiva de la glucosamina se encuentra solapada con la señal del disolvente utilizado  $\text{D}_2\text{O}$  (Hc). Por otra parte es importante enfatizar que la señal que aparece a 5.44 ppm (Hd) y (He), la cual aparece a 5.75 ppm se atribuyen a los protones vinílicos correspondientes al grupo metacrilato, ello permite concluir que el injerto fue funcionalizado.<sup>45</sup> De igual manera se presenta el espectro de RMN- $^1\text{H}$  para el Q-g-(PNVCL-45;PAAc), en la **Figura 30**, en el cual podemos observar que las señales vinílicas disminuyen su intensidad. Las señales del poliácido acrílico salen solapadas en la región entre 1.5 y 2.1 ppm con otras señales, por lo que no es posible determinar el porcentaje de injerto con este análisis.

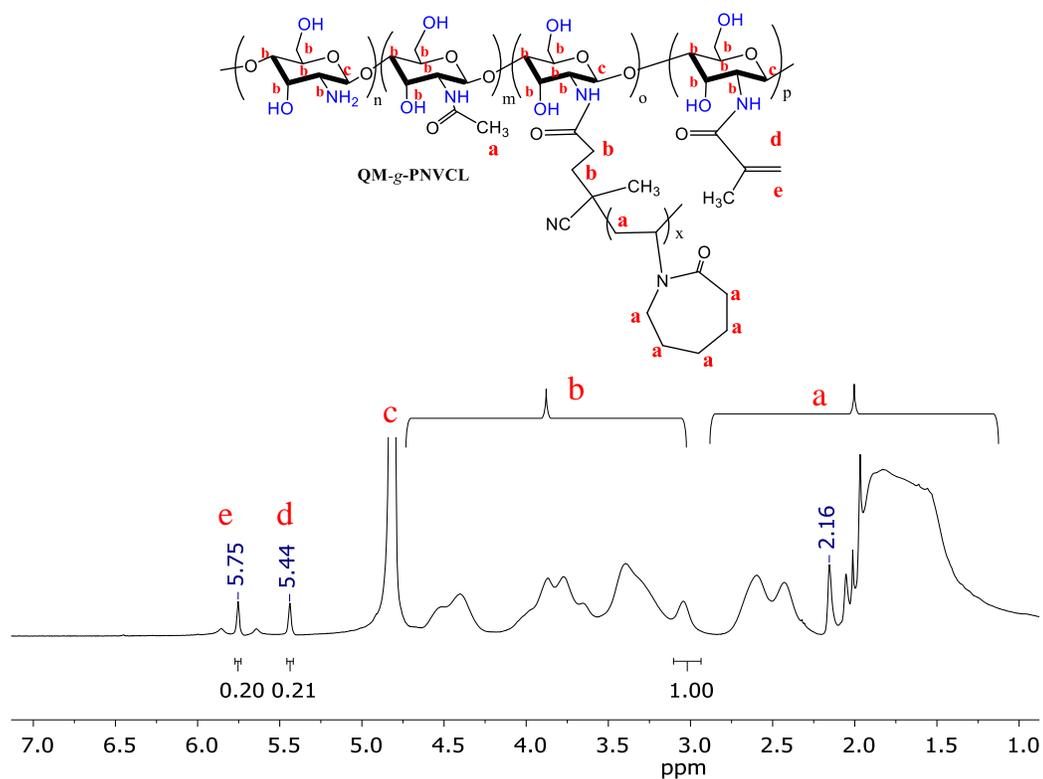


Figura 29. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de Q-g-PNVCL-45-AM. Solvente  $\text{D}_2\text{O}$  a 400 MHz.

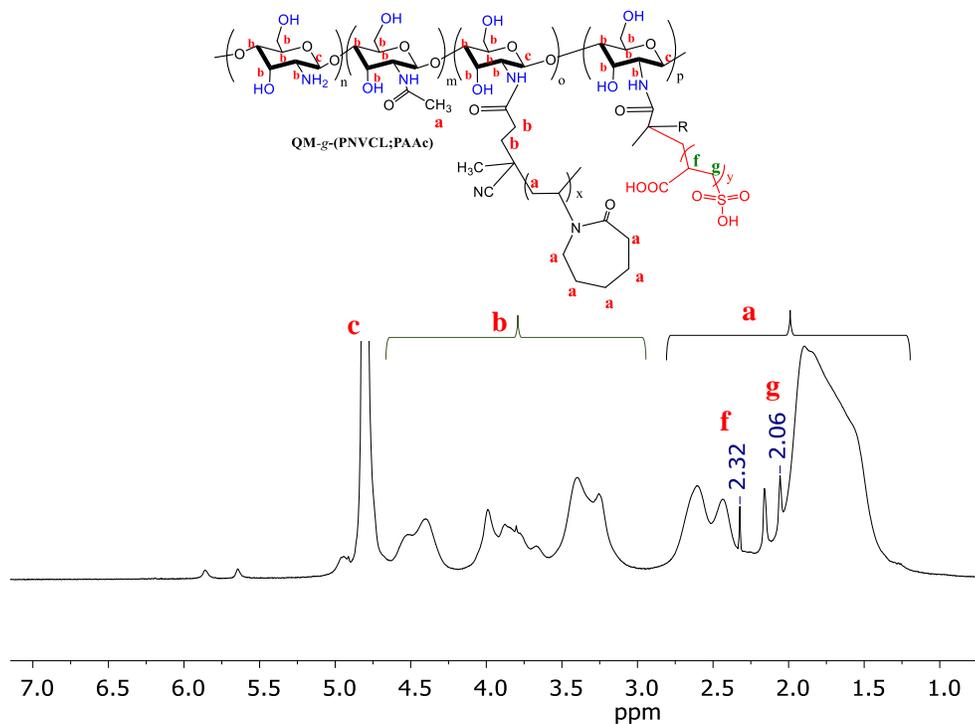
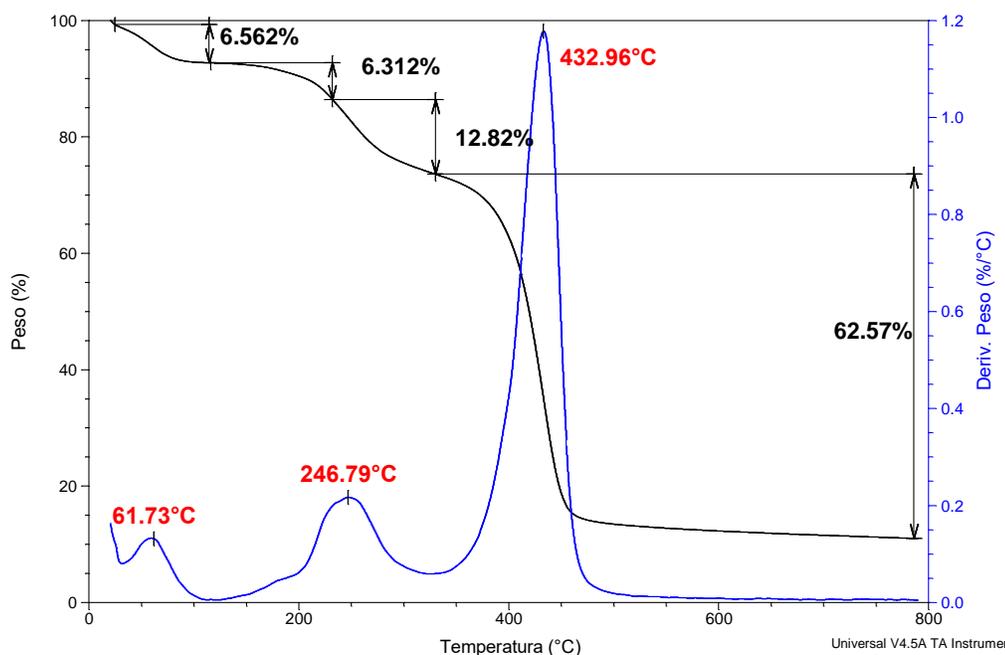


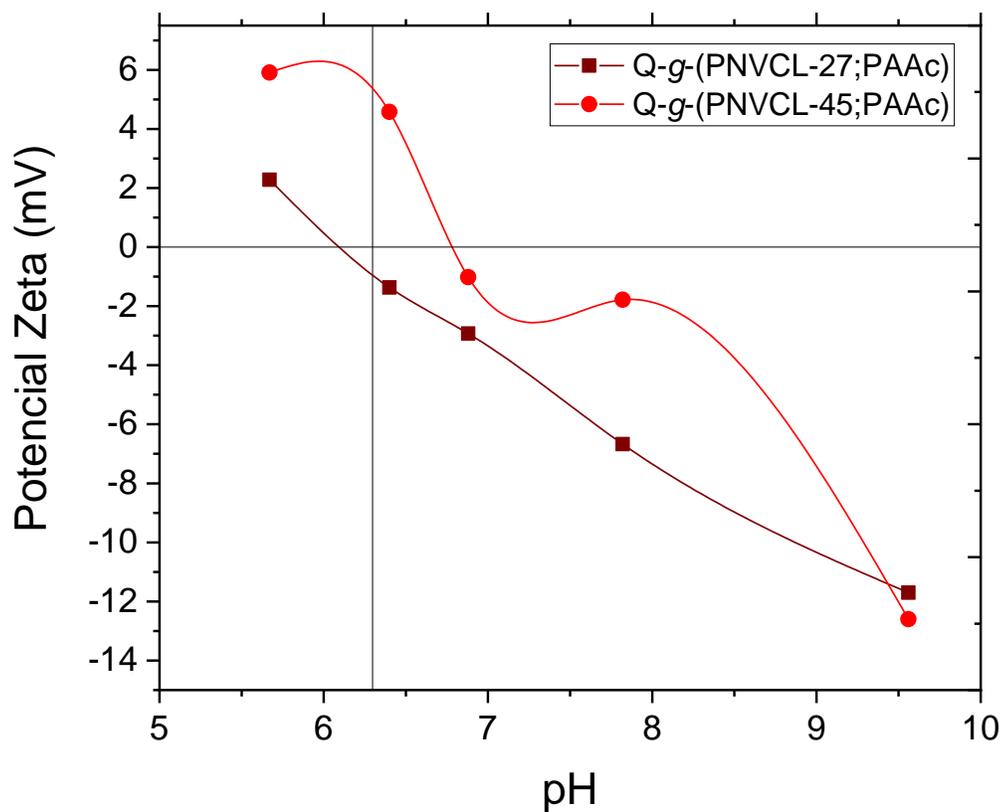
Figura 30. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de Q-g-(PNVCL-45;PAAc). Solvente  $\text{D}_2\text{O}$  a 400 MHz.

Se realizó la caracterización por TGA del copolímero Q-g-(PNVCL-45;PAAc), en la **Figura 31**, se presenta el termograma, del cual se puede observar una primera pérdida del 6.5% a una temperatura máxima de 62.7 °C correspondiente al solvente residual, también se puede visualizar una segunda etapa de descomposición de aproximadamente el 6.3% peso, la cual se le atribuye al rompimiento de grupos ácido de las cadenas de poli(ácido acrílico) (PAAc), es importante mencionar que se considera que dicha señal se traslapa con la tercera etapa de descomposición del 12.8% a una temperatura máxima de 246 °C, la cual se atribuye a la despolimerización de las cadenas acetiladas y desacetiladas del quitosano, debido a que presentan temperaturas de descomposición muy cercanos. Posteriormente ocurre cuarta etapa de descomposición del 62.5%, a una temperatura máxima de 432 °C, lo cual se le atribuye a la despolimerización de las cadenas de PNVCL injertadas en el copolímero, finalmente se observa un residuo de aproximadamente el 13% correspondientes a las cadenas del quitosano.



**Figura 31.** TGA y DTG de Q-g-(PNVCL-45;PAAc). Velocidad de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> y atmósfera de nitrógeno.

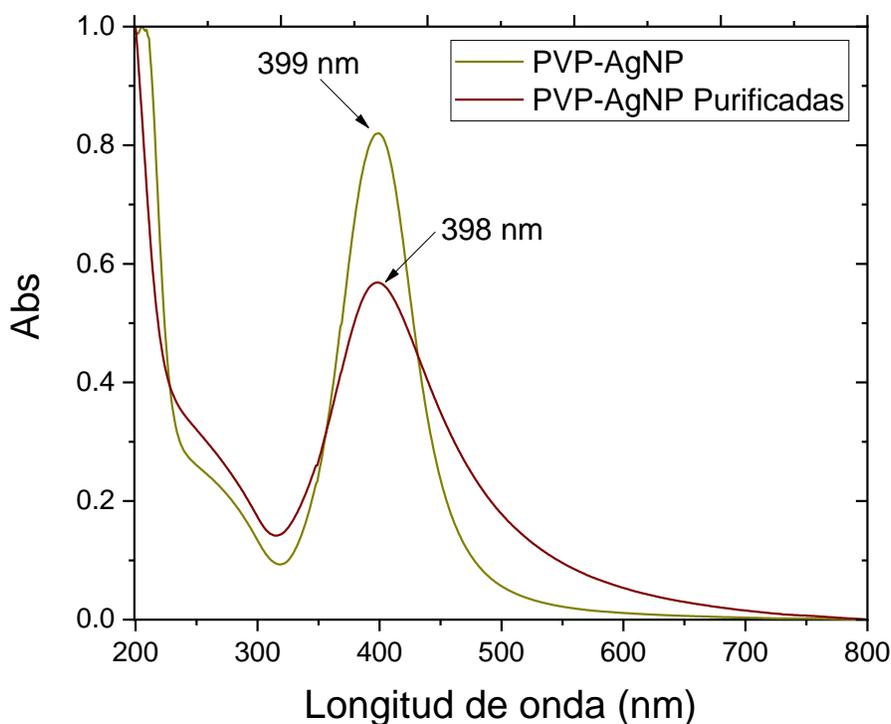
En la **Figura 32**, se puede apreciar el barrido de potencial zeta para los copolímeros Q-g-(PNVCL-45;PAAc) y Q-g-(PNVCL-27;PAAc). Los valores de pZ para el esqueleto de quitosano solo fueron de 15 y 9 mV a pH 6 y pH 7, respectivamente. Así podemos enfatizar que a pH 7 los injertos presentaron carga superficial negativa, esto se atribuye principalmente a la interacción de los cada vez menos grupos aminos primarios del quitosano disponibles y a la presencia de las cadenas de poli(ácido acrílico) que se encuentra en cada copolímero.



**Figura 32.** Potencial Zeta de Copolímeros Q-g-(PNVCL;PAAc).

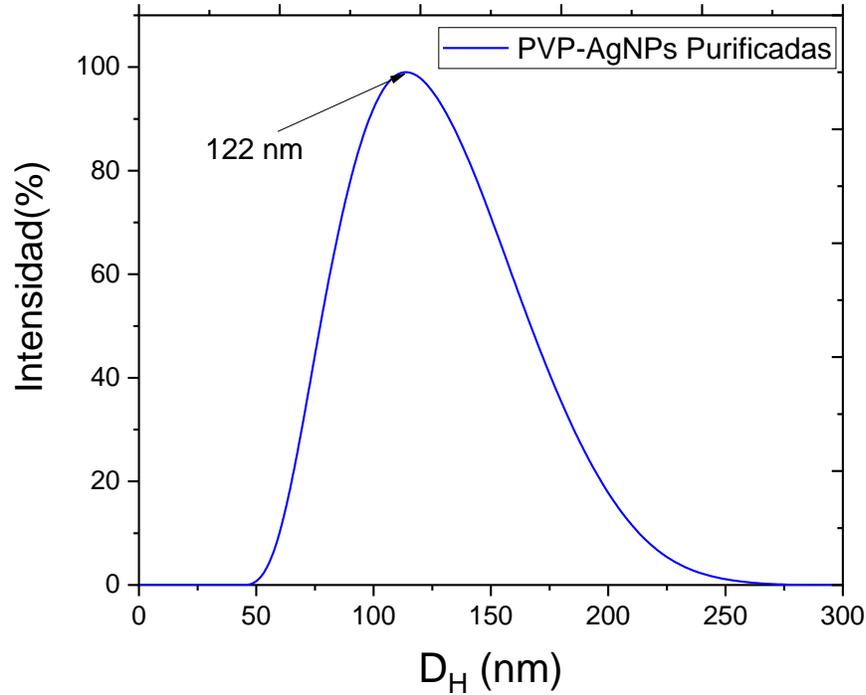
### 5.6 Nanopartículas de plata (AgNP) estabilizadas con poli(*N*-vinilpirrolidona) (PNVP) y su caracterización

Se realizó la caracterización mediante espectroscopía UV-visible, la cual es una de las técnicas de caracterización más populares para determinar la formación nanopartículas (NPs),<sup>46</sup> donde en la **Figura 33** se puede observar que las PVP-AgNP mostraron la característica resonancia de plasmon superficial localizado (LSPR) a 399 nm, corroborando con ello la formación de las nanopartículas, además del color amarillo verdoso característico de las mismas. Por otra parte se puede observar un LSPR a 398 nm, después de realizar la purificación con membrana de 1 KDa, ello permitió corroborar que el proceso de purificación se había realizado de manera adecuada.



**Figura 33.** Espectros de absorción de PVP-AgNPs.

En la **Figura 34**, se presenta el diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) de las PVP-AgNp en suspensión, donde se observó que el tamaño es mayor que los tamaños geométricos correspondientes, además se logró apreciar una sola distribución de tamaño. Esto se debe a la presencia de la PVP como estabilizante.

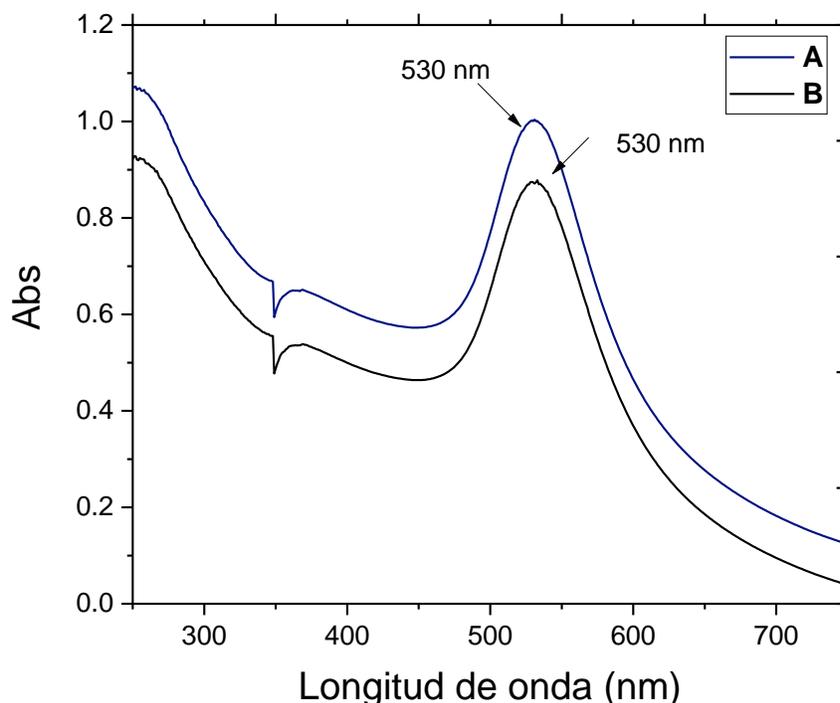


**Figura 34.** Diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) de PVP-AgNp.

En el **Anexo 8** se puede visualizar el potencial zeta de las nanopartículas purificadas, en ella se puede apreciar que estas presentan carga superficial negativa a pH 7.

### 5.7 Nanopartículas de oro (AgNP) estabilizadas con poli(*N*-vinilpirrolidona) (PNVP) y su caracterización

Después de realizar la síntesis y purificación se caracterizaron por espectroscopía UV-vis, donde en la **Figura 35**, se puede observar que las PVP-AuNP mostraron una resonancia de plasmon localizada (LSPR) a 530 nm (A), ello permitió comprobar la síntesis de dichas nanopartículas, también se puede observar que después de realizar la purificación de las PVP-AuNP por centrifugación (B) mantiene el LSPR a 530 nm, lo cual nos indicó que el proceso de purificación era adecuado para este tipo de nanopartículas. La carga superficial de dichas nanopartículas obtenidas mediante el potencial zeta en una ventana de pH 4 a 9, siempre es negativo y se encuentra en el **Anexo 8**.

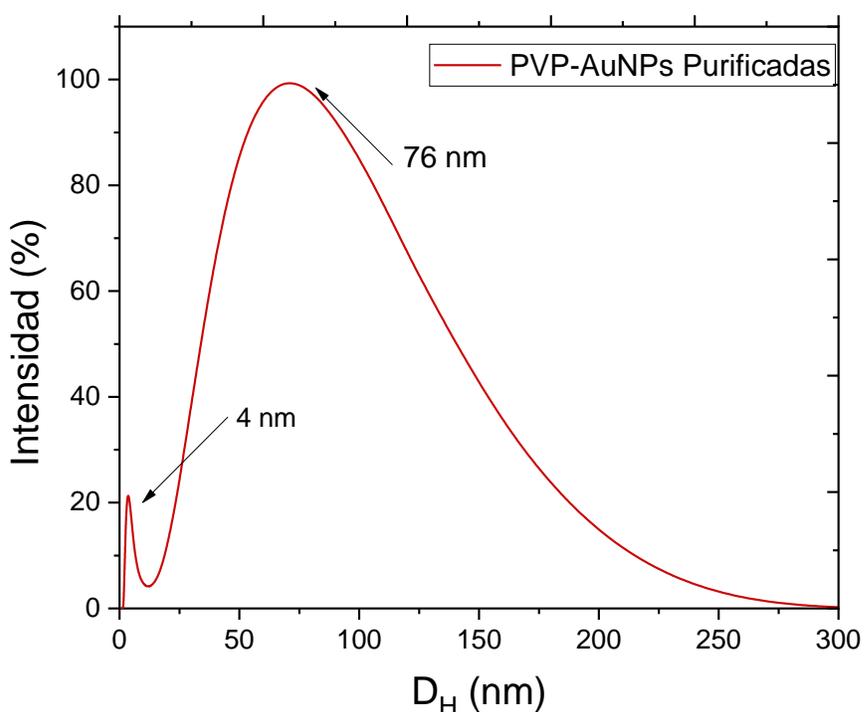


**Figura 35.** Espectros de absorción de PVP-AuNPs, (A) recién sintetizadas, (B) 1° Ciclo de centrifugación (20 min. a 14,000 rpm).

Con la **Ecuación 13** se determinó con cierta precisión el tamaño de AuNPs, cabe mencionar que es útil para  $d > 25$  nm, donde ( $\lambda_0 = 512$ ;  $L1 = 6.53$ ;  $L2 = 0.0216$ ) son datos teóricos y con el  $\lambda_{\text{LSPR}}$  por UV-vis se obtuvo un tamaño estimado de 47 nm.<sup>47</sup>

$$d = \frac{\ln \left[ \frac{\lambda_{SPR} - \lambda_0}{L1} \right]}{L2} \quad (13)$$

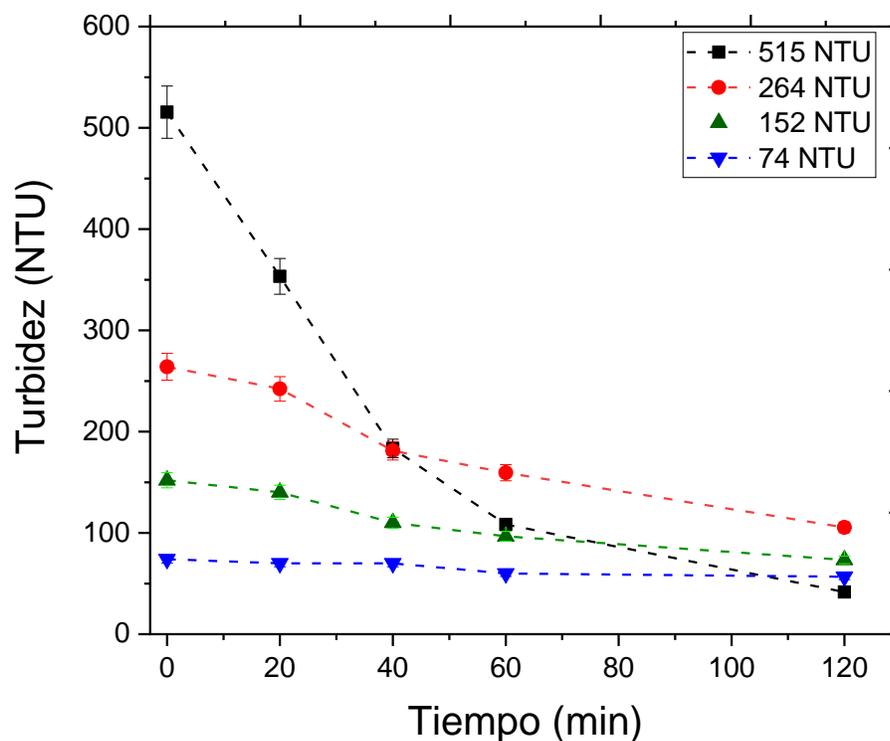
En la **Figura 36** se presenta el diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) de las PVP-AuNPs en suspensión, donde se observó que el tamaño es mayor que los tamaños geométricos correspondientes, además se logró apreciar una distribución de tamaño ancha, como en el caso de las nanopartículas de plata, este diámetro es mayor que el esperado para las partículas, se debe al efecto de estabilidad de la PVP que estabilizan no una sola nanopartículas sino varias a la vez.



**Figura 36.** Diámetro hidrodinámico ( $D_H$ ) de PVP-AuNPs.

### 5.8 Estudios de turbidez con caolín

Para poder determinar la turbidez a la cual se trabajó en este proyecto, se realizó un barrido de concentración de agua contaminada con caolín a diferente turbidez, en la **Figura 37** se aprecia la cinética de precipitación del caolín sin adicionarle floculante, donde se puede observar que las partículas coloidales del agua contaminada con una turbidez inicial de 152 y 74 NTU, se mantienen en suspensión hasta 2 h, esto se debe principalmente que a dicha turbidez las partículas coloidales tienen carga superficial negativa, estableciendo un estado de repulsión entre las partículas, evitando la precipitación, es por ello que se decidió considerar los parámetros antes mencionados para las pruebas de floculación, tratando de evitar que el caolín tuviera un efecto adicional en la velocidad de precipitación.



**Figura 37.** Cinética de precipitación de caolín a pH  $7 \pm 0.05$ . Con diferente turbidez inicial y a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

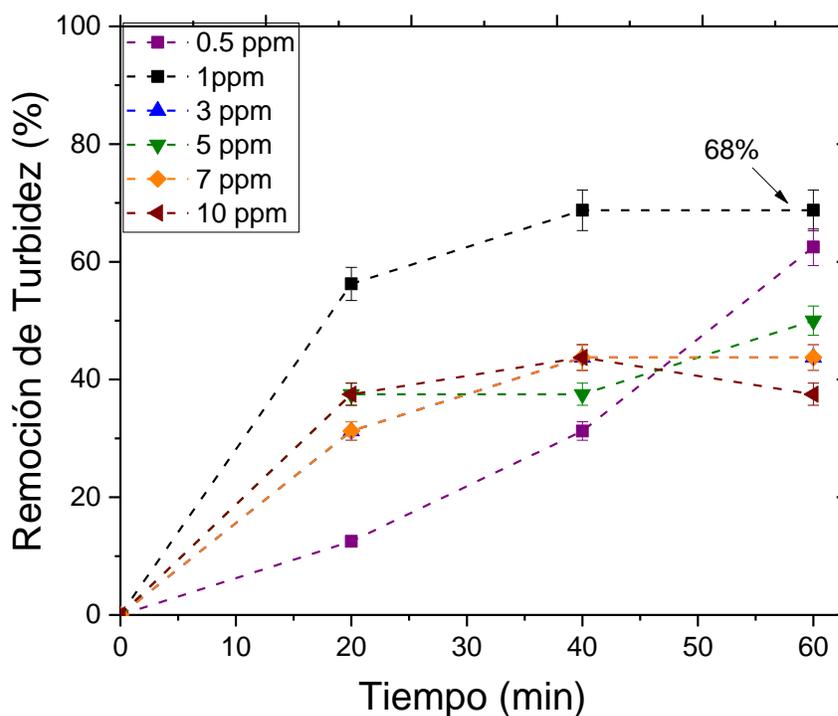
## 5.8 Remoción de turbidez utilizando caolín como modelo

### 5.8.1 Remoción de turbidez con Quitosano

Con la finalidad de determinar la concentración óptima del quitosano para remover turbidez en agua contaminada con caolín, a una turbidez inicial de 150 NTU, se realizó un barrido de concentración del polímero. En la **Figura 38** se puede observar la cinética hasta 1 hora, la cual se realizó a  $\text{pH } 7 \pm 0.05$  y a temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 25 °C. En dicha figura se puede apreciar que para la concentración de 1 ppm, hay una remoción máxima de turbidez de alrededor del 68%, ello en comparación con las demás concentraciones estudiadas permitió definir esta como la óptima. Cabe mencionar que es muy probable que el mecanismo de floculación es principalmente por medio de neutralización de cargas,<sup>23</sup> lo cual se atribuye a que a las condiciones de pH 7 los grupos amino del quitosano se encuentran parcialmente protonados, e interaccionan con las cargas negativas de la caolinita.

Con la **Ecuación 14** se realizó el cálculo del porcentaje de remoción de turbidez para los experimentos que se necesitaron y se presentarán a lo largo de esta sección.

$$\%REMOCIÓN_{Turbidez} = \frac{Turbidez\ Inicial - Turbidez\ Final}{Turbidez\ inicial} \times 100 \quad (14)$$



**Figura 38.** Remoción de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial 150 NTU, con diferentes concentraciones de quitosano, a 60 minutos, y a 25 °C.

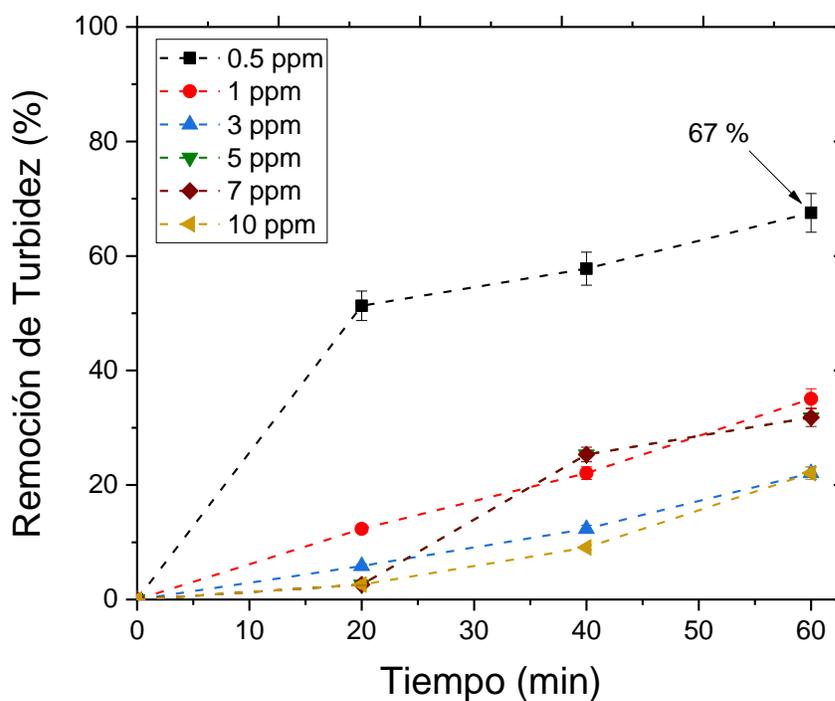
De igual manera se realizó un barrido de concentración del quitosano, en agua contaminada con caolín, pero ahora a una turbidez inicial de 250 NTU, obteniendo la misma concentración óptima de 1 ppm de polímero, ir al **Anexo 9**.

### 5.8.2 Remoción de turbidez con los copolímeros Q-g-PNVCL-27; Q-g-PNVCL-45

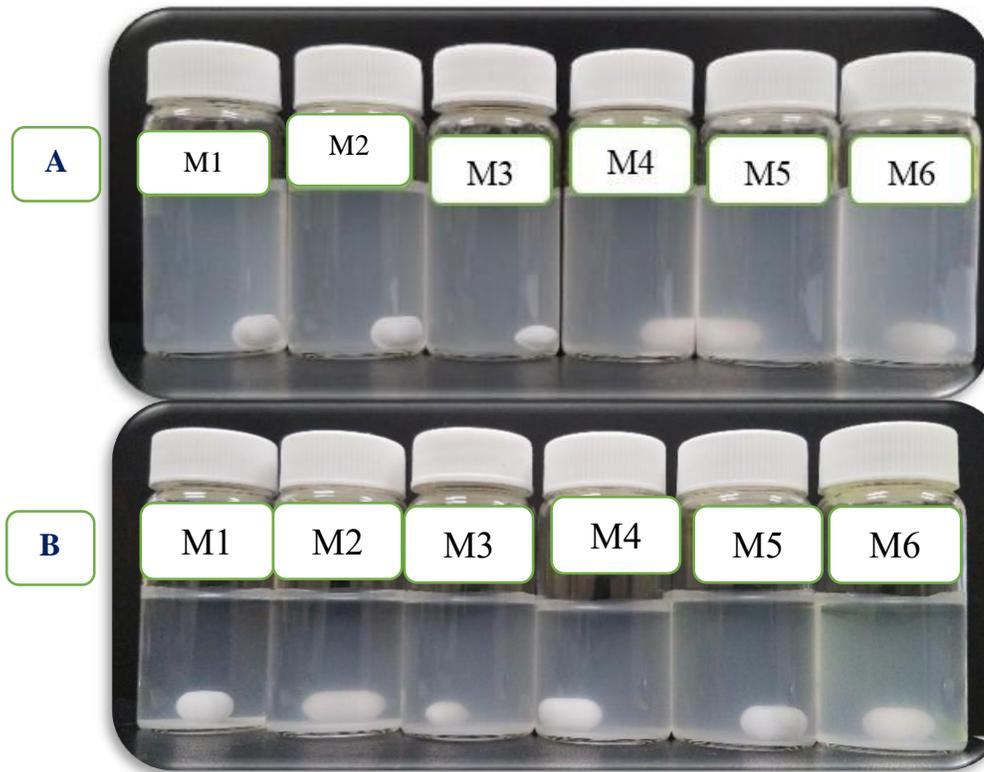
Se realizaron cinéticas de floculación para los 2 copolímeros injertados con PNCVL, donde primeramente en la **Figura 39**, se puede observar la cinética floculación a diferentes concentraciones para el primer injerto Q-g-PNVCL-27, la cual se realizó a  $\text{pH } 7 \pm 0.05$  y a 25 °C. En este contexto se puede apreciar que la concentración óptima es 0.5 ppm del copolímero, para remover alrededor del 67% de turbidez del agua contaminada con 154 NTU inicial, es importante resaltar que se observó desestabilización y posteriormente agregación de las partículas coloidales presentes. En la **Figura 40** se puede apreciar las imágenes del antes y después de las pruebas y en la **Figura 41** se observa de manera más clara, el antes, durante y

después del proceso a la concentración óptima antes mencionada; lo anterior permitió considerar que el principal mecanismo de floculación fue por neutralización de cargas.<sup>23</sup>

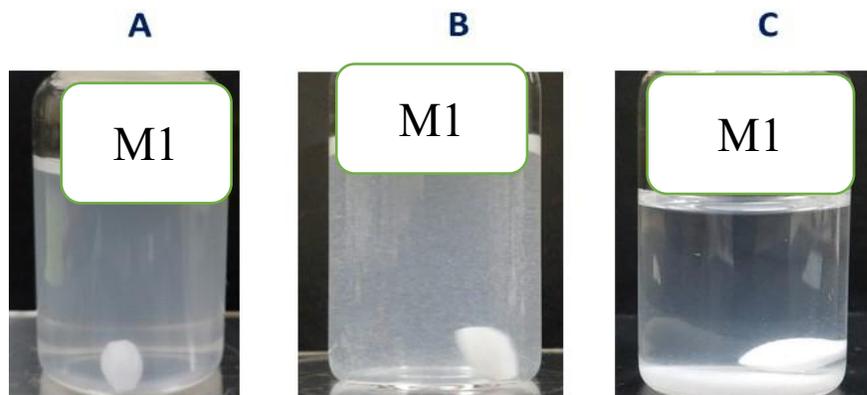
Para el mismo injerto se realizó un barrido de concentración, pero ahora a una turbidez inicial de 250 NTU, obteniendo la misma concentración óptima de 0.5 ppm de polímero, con una remoción del 82% **Anexo 10**.



**Figura 39.** Eliminación de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial 154 NTU, pH 7.09  $\pm$  0.05, con diferentes concentraciones de Q-g-PNVCL-27 y a 25°C.



**Figura 40.** Estudios de floculación de suspensión de caolín a  $\text{pH } 7.09 \pm 0.05$ , turbidez inicial 154 NTU, con diferentes concentraciones: A) Antes de iniciar pruebas y B) Después de pruebas a 60 minutos, donde M1, M2, M3, M4, M5 y M6 son las concentraciones de 0.5, 1, 3, 5, 7 y 10 ppm de injerto Q-g-PNVCL-27.

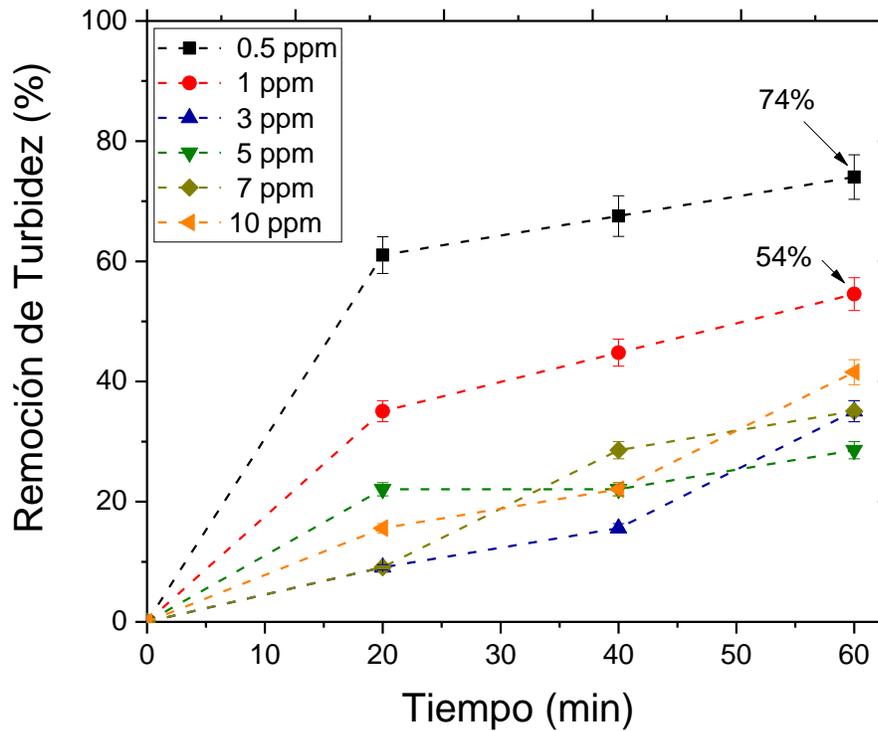


**Figura 41.** Estudios de floculación de suspensión de caolín a  $\text{pH } 7.09 \pm 0.05$ , turbidez inicial 154 NTU, donde M1 es la concentración óptima de 0.5 ppm: A) Antes de pruebas, B) Durante el proceso de agitación con el floculante y C) Después de pruebas.

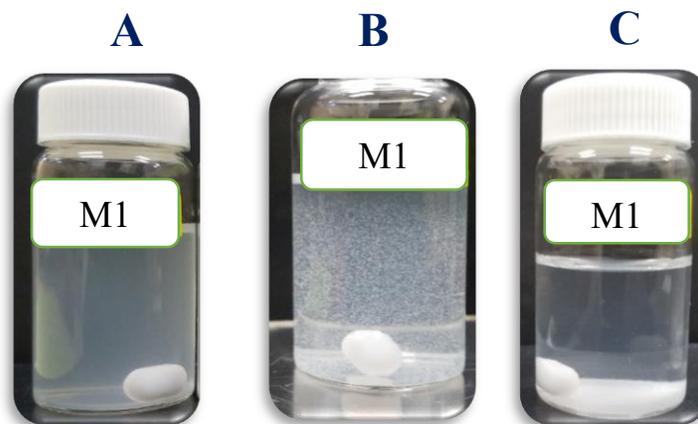
La cinética de floculación del injerto Q-g-PNVCL-45 se presenta en la **Figura 42**, la cual se realizó a  $\text{pH } 7 \pm 0.05$ , a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  y a una turbidez inicial de 154 NTU. El estudio es comparable con el copolímero anterior, la concentración óptima fue de 0.5 ppm, es decir la misma, pero ahora con una remoción de turbidez del 74 %. Este porcentaje más elevado de remoción se debe principalmente al mecanismo de floculación por neutralización de cargas, esto es principalmente que los grupos aminos libres se encuentran protonados e interaccionan con la caolinita. Por otra parte, se observa que el aumentar la concentración del polímero no necesariamente remueve una mayor turbidez, esto se debe a que una sobredosis de la concentración óptima rompe la adsorción superficial, es decir una dosis excesiva de polímero puede conducir a una inversión de carga, por lo tanto, para las concentraciones óptimas encontradas es de suma importancia controlar bien la dosificación del floculante polimérico.

En la **Figura 43** se puede observar con más a detalle cómo se está dando el proceso de floculación a la concentración óptima encontrada.

Para el copolímero Q-g-PNVCL-45, se realizó un barrido de concentración, pero ahora a una turbidez inicial de 250 NTU, obteniendo la misma concentración óptima de 0.5 ppm de polímero, con una máxima remoción del 84%, Ver **Anexo 11**.



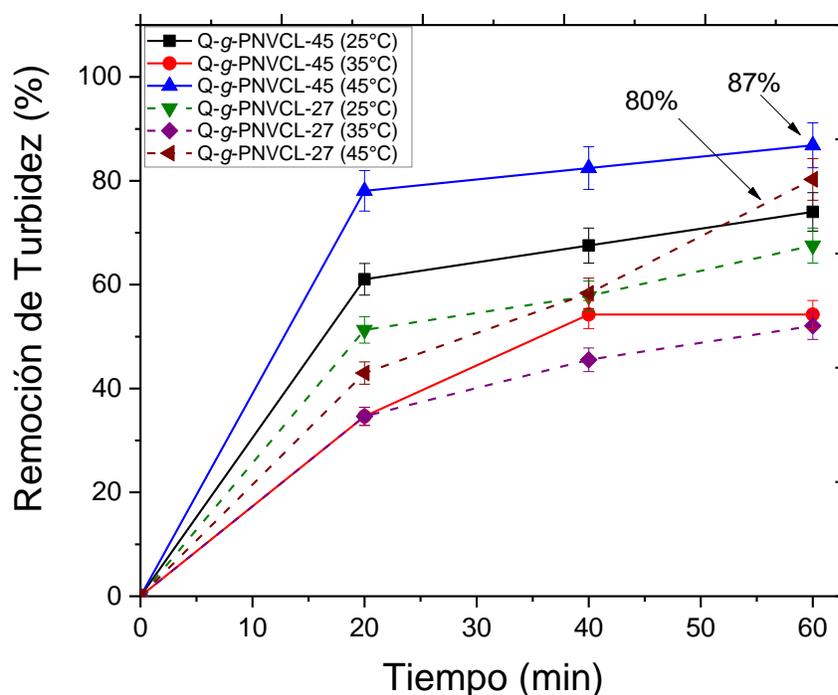
**Figura 42.** Eliminación de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial 154 NTU, pH 7.09  $\pm$  0.05, con diferentes concentraciones de Q-g-PNVCL-45 y a 25 °C.



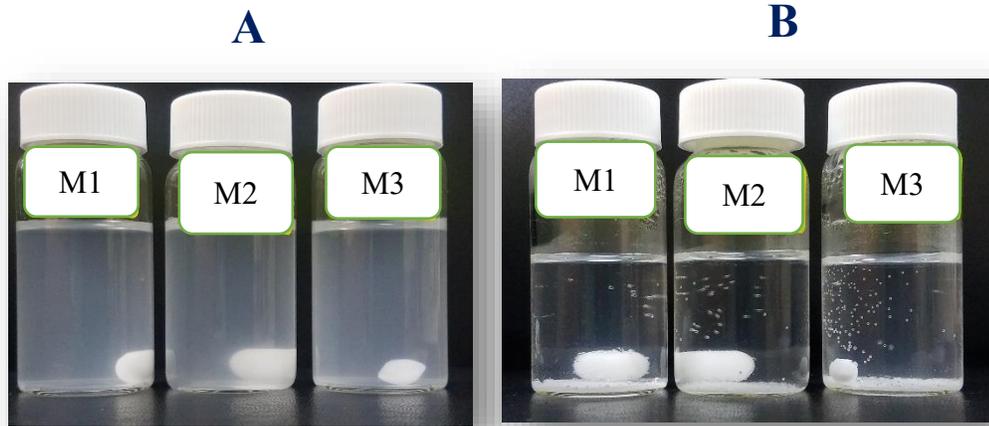
**Figura 43.** Estudios de floculación de suspensión de caolín a pH 7.09  $\pm$  0.05, turbidez inicial 154 NTU, donde M1 es la concentración óptima de 0.5 ppm de Q-g-PNVCL-45: A) Antes de pruebas, B) Durante el proceso de agitación con el floculante y C) Después de pruebas.

Con la concentración óptima encontrada (0.5 ppm) para cada copolímero, en la **Figura 44** se presentan los estudios que se realizaron variando la temperatura a 35 °C y 45 °C, (debajo y arriba de su temperatura de transición de fases), en la cual se observa que los injertos Q-g-PNVCL-27 y Q-g-PNVCL-45 a la temperatura de 45 °C presentan una remoción de turbidez del 80% y 87%, respectivamente. Ello se atribuye que a una temperatura mayor a su  $T_{tr}$  se vuelven hidrófobos lo que permite una mayor remoción, ya que el copolímero también tiende a actuar por medio del mecanismo de remoción de barrido, en las **Figura 45** y **46** se muestra el antes y después de las pruebas con esta temperatura.

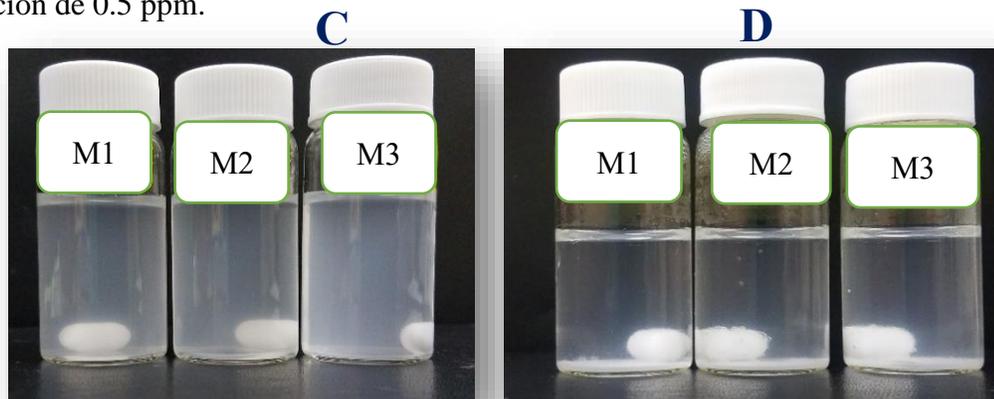
Respecto a la temperatura de 35 °C se observó una remoción del 52% para el Q-g-PNVCL-27 y 54 % para el Q-g-PNVCL-45, lo cual es menor que a temperatura ambiente, esto se atribuye que al estar por debajo de su  $T_{tr}$ , pero cercano al mismo, es probable que las cadenas de los polímeros no se encuentran totalmente extendidas y los grupos funcionales que propician la floculación como los grupos amino no se encuentran tan disponibles.



**Figura 44.** Remoción de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial 150 NTU, pH  $7.09 \pm 0.05$ , 0.5 ppm de floculante, variando temperatura (25, 35 y 45) °C.



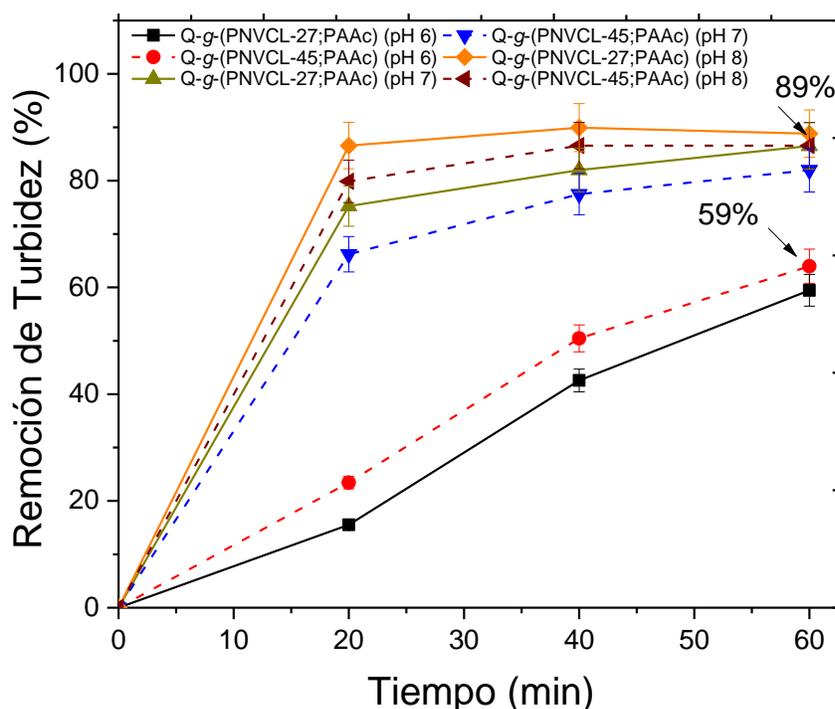
**Figura 45.** Aspecto visual de floculación: (A) Antes y (B) Después de pruebas de floculación (Q-g-PNVCL-45) a 45 °C, donde M1, M2 y M3 es el número de muestras que se realizaron a concentración de 0.5 ppm.



**Figura 46.** Aspecto visual de floculación: (C) Antes y (D) Después de pruebas de floculación (Q-g-PNVCL-27) a 45 °C, donde M1, M2 y M3 es el número de muestras que se realizaron a concentración óptima.

### 5.8.3 Remoción de turbidez con los copolímeros Q-g-(PNVCL-27;PAAc) y Q-g-(PNVCL-45;PAAc)

Se realizaron pruebas de floculación para los 2 copolímeros injertados con PNVCL y PAAc, para lo cual se utilizó la concentración óptima que se obtuvo para los copolímeros anteriores (0.5 ppm), a temperatura ambiente (25 °C), pero debido que el PAAc es un polielectrolito en medio acuoso, el cual experimenta cambios variando el pH, se realizaron para este contexto pruebas en un intervalo de valores de pH (6, 7 y 8), tal como se muestra en la **Figura 47**, en donde se puede observar que para ambos copolímeros a un pH 8 el porcentaje de remoción de turbidez es de alrededor del 89%, mientras que a un pH 6 los copolímeros remueven menos del 60%, esto se atribuye a que el copolímero al tener en sus cadenas PAAc injertado, este adopta una conformación de aglomeración de las cadenas, pero no completamente colapsada, además se considera que a medida que aumenta el pH se produce mayor ionización de los grupos ácidos y el polímero se expande,<sup>48</sup> promoviendo la floculación por barrido.



**Figura 47.** Remoción de turbidez de agua contaminada. Turbidez inicial de 150 NTU, 0.5 ppm de floculante y variando pH.

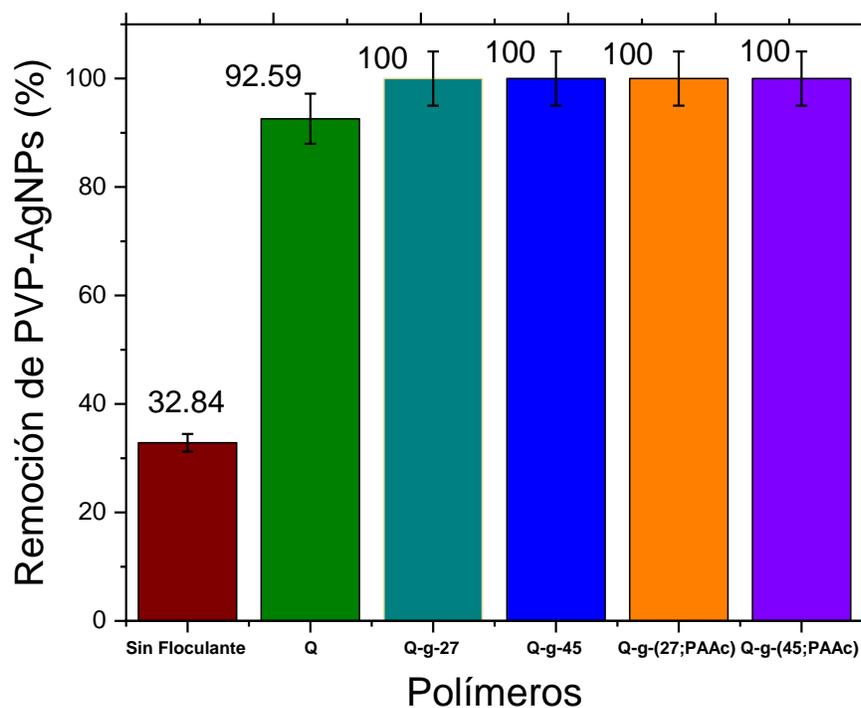
### 5.9 Estudios de remoción de AgNPs

Concluidas las pruebas de remoción para la remoción de turbidez, se inició con las pruebas de remoción de nanopartículas de plata (PVP-AgNPs), con una concentración inicial de  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ , la cual se observa en la **Figura 48**. En este contexto se utilizó la concentración de 1 ppm para el quitosano y 0.5 ppm para los polímeros injertados con PNVCL y los de doble injerto PNVCL;PAAc, donde se puede apreciar que para el quitosano hay un 92% de remoción y para los copolímeros injertados con PNVCL y los de doble injerto PNVCL;PAAc, tienen un porcentaje de remoción alrededor del 100%, debido a ello se puede considerar que no se observa una diferencia de remoción entre los floculantes injertados.

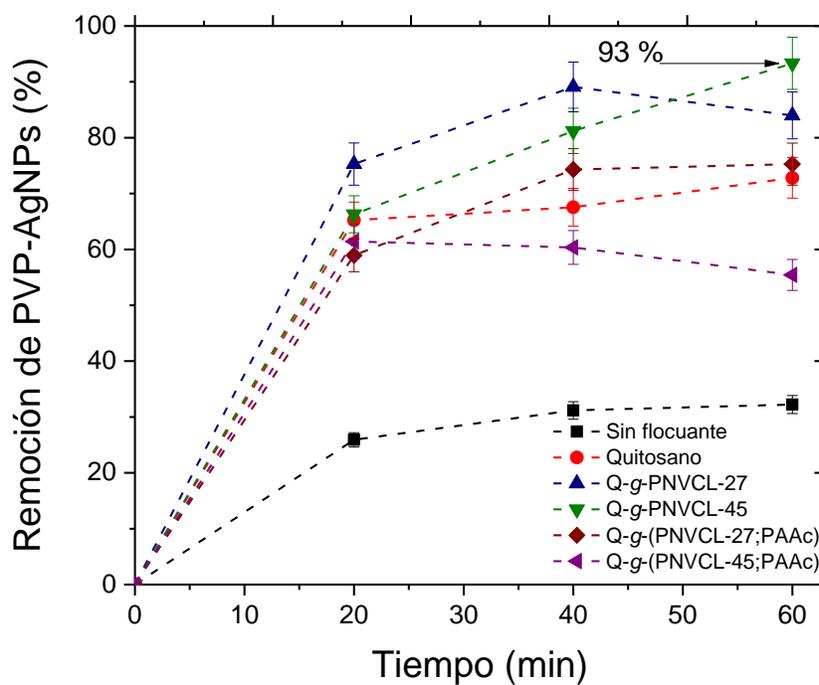
Con la finalidad de poder visualizar mejor la tendencia de remoción de los floculantes poliméricos, se realizaron pruebas a una mayor concentración de PVP-AgNPs ( $7.5 \text{ mg L}^{-1}$ ). En la **Figura 49**, se puede observar que los polímeros injertados Q-g-PNVCL-27 y Q-g-PNVCL-45, presentan una remoción mayor que el quitosano, alcanzando este último injerto un 93% de remoción, esto se puede atribuir a diferentes fuerzas que intervinieron para lograr porcentaje de remoción mayores. Se considera que el mecanismo de neutralización de cargas es el más predominante, debido a que los copolímeros que contienen PNVCL a pH 7 presentan carga superficial positiva, mientras que las PVP-AgNPs presentan carga superficial negativa, por lo cual se considera que por la existencia de los grupos amino cargados positivamente, se produjo una atracción electrostática entre polímero y nanopartículas. Los que tienen AAC tuvieron rendimiento más bajo, porque el potencial zeta es ligeramente negativo y presentan cierta repulsión con las nanopartículas.

Con la **Ecuación 15** se realizó el cálculo del porcentaje de remoción de nanopartículas para los experimentos que se necesitaron y se presentarán a lo largo de esta sección.

$$\%REMOCIÓN_{NPs} = \frac{ppm \text{ Inicial} - ppm \text{ Final}}{ppm \text{ Inicial}} \times 100 \quad (15)$$

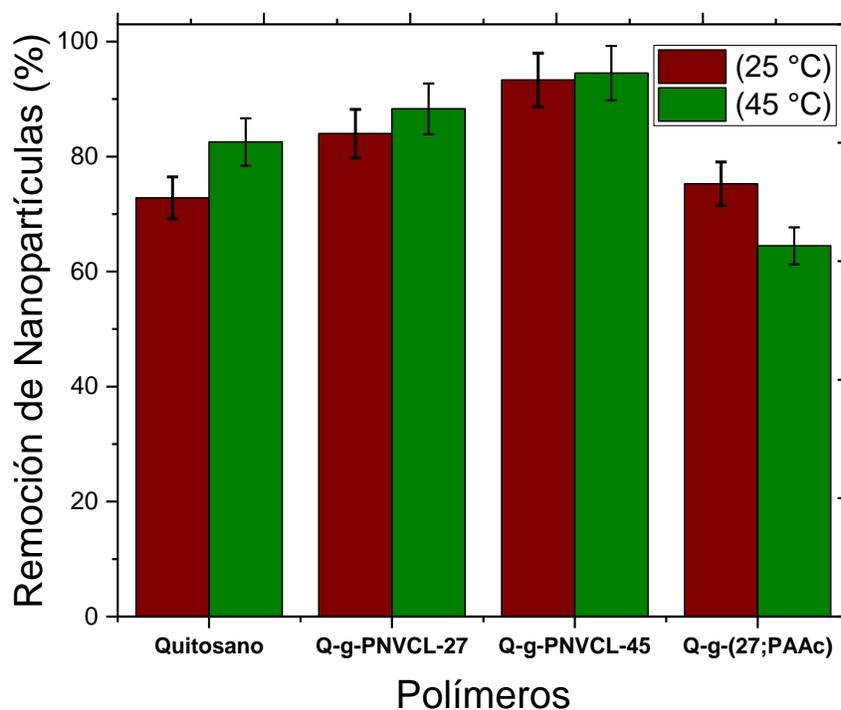


**Figura 48.** Remoción de  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  de PVP-AgNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU,  $\text{pH } 7.1 \pm 0.05$ , concentración óptima de polímero y a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 49.** Remoción de  $7.5 \text{ mg L}^{-1}$  de PVP-AgNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU,  $\text{pH } 7.1 \pm 0.05$ , concentración óptima de polímero y a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

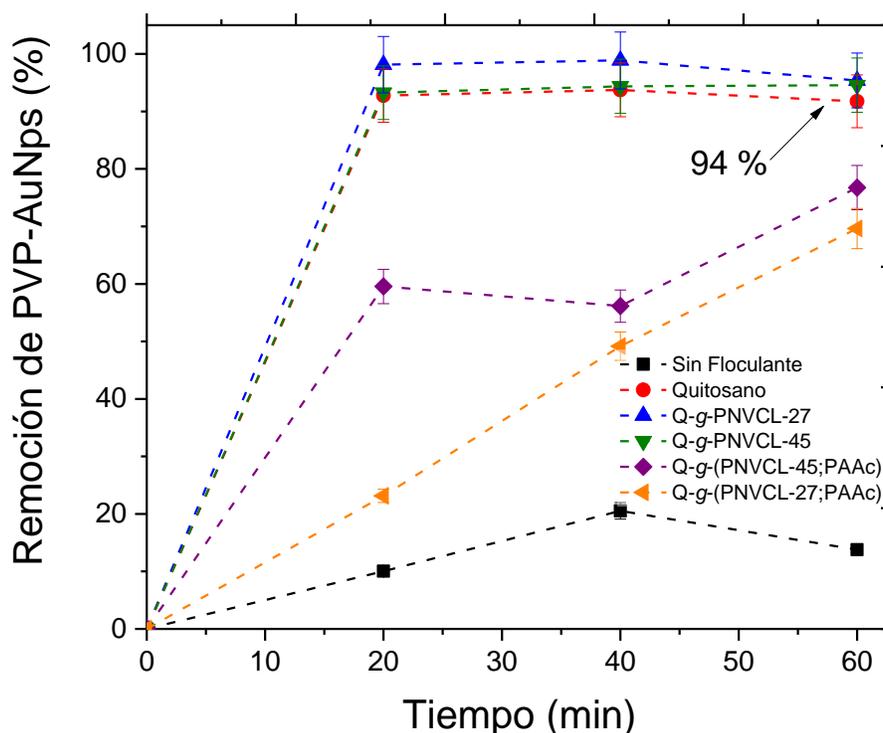
También se realizaron estudios de remoción de PVP-AgNPs variando la temperatura, en la **Figura 50** se puede observar la cinética de floculación para cada polímero, a 25 °C y 45 °C, añadiendo de igual manera la concentración óptima de floculante, es decir 1 ppm para el quitosano y 0.5 ppm los copolímeros Q-g-PNVCL y Q-g-(PNVCL;PAAc) se observa para el injerto Q-g-PNVCL-45 a la temperatura de 45 °C presentan una remoción de turbidez del 95% ligeramente mayor que a temperatura ambiente, ello se atribuye a que a una temperatura mayor a su  $T_{tr}$  el floculante se vuelve hidrófobo lo que permite una mayor remoción. Se puede concluir de manera general que no se ve una marcada diferencia entre las dos temperaturas, ello permite concluir que su eficiencia de remoción de PVP-AgNPs no se ve afectada considerablemente por los cambios de temperatura.



**Figura 50.** Remoción de  $7.5 \text{ mg L}^{-1}$  de PVP-AgNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU,  $\text{pH } 7.1 \pm 0.05$ , concentración óptima de polímero, variando la temperatura a 25 °C y 45 °C.

### 5.10 Estudios de remoción de AuNPs

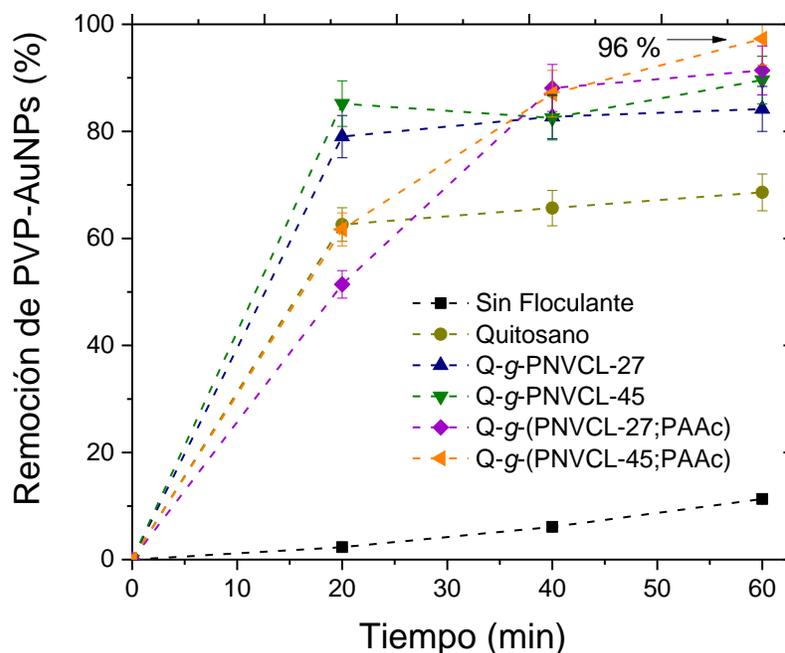
En la **Figura 51** se presentan los resultados de remoción de PVP-AuNPs con una concentración de  $1.6 \text{ mg L}^{-1}$ , realizando la dosificación del floculante a concentración óptima, 1 ppm para el quitosano (Q) y 0.5 ppm para los copolímeros injertados. Primeramente se puede observar que los floculantes Q, Q-g-PNVCL-27 y Q-g-PNVCL-45 fueron los que presentaron remoción mayores al 90%, lo cual se le atribuye principalmente a la neutralización de cargas, ya que los grupos amino de los mismos se encuentran protonados, produciéndose una atracción electrostática entre polímeros y nanopartículas. También se puede apreciar que los copolímeros Q-g-(PNVCL-27;PAAc) y Q-g-(PNVCL-45;PAAc) presentan remoción menores al 80%, esto se atribuye que con el ácido acrílico que se encuentra en las cadenas, esta ionizado a pH 7, por lo cual se considera que ocurre una inversión de carga, lo cual es probable que vuelva a estabilizar las nanopartículas y ello retrasa la formación de flóculos de mayor tamaño, desfavoreciendo la floculación.<sup>49</sup>



**Figura 51.** Remoción de  $1.6 \text{ mg L}^{-1}$  de PVP-AuNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH  $7.1 \pm 0.05$ , con concentración óptima de polímero y  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

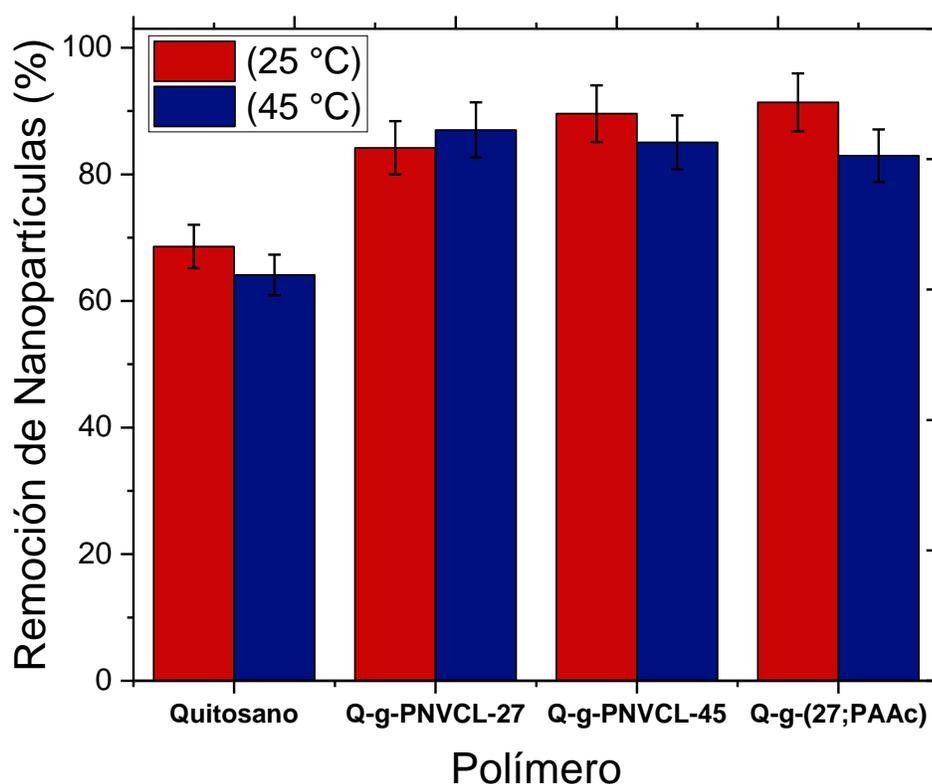
De igual manera para este contexto, se realizaron pruebas de remoción a una mayor concentración de PVP-AuNPs ( $8 \text{ mg L}^{-1}$ ), en la **Figura 52** se puede apreciar que todos los copolímeros injertados Q-g-PNVCL-45, Q-g-PNVCL-27, Q-g-(PNVCL-45;PAAc) y Q-g-(PNVCL-27;PAAc), presentaron porcentajes de remoción mayores del 80%; los cuales son mayores en comparativa con el quitosano para el cual se obtuvo una remoción menor al 70%.

Curiosamente en este estudio los copolímeros Q-g-(PNVCL-45;PAAc) y Q-g-(PNVCL-27;PAAc), presentaron remociones similares a los injertos Q-g-PNVCL-45 y Q-g-PNVCL-27. Se considera que no solamente se está dando un mecanismo de floculación por neutralización de cargas por la existencia de los grupos amino cargados positivamente, sino que también por barrido debido a que los copolímeros con poli(ácido acrílico) están más ramificados, además que se considera que al tener una concentración elevada de estas nanopartículas tiene una mayor interacción con la materia orgánica, es decir con las partículas coloidales (caolín), lo cual contribuye a una desestabilización mayor y una mejor floculación.

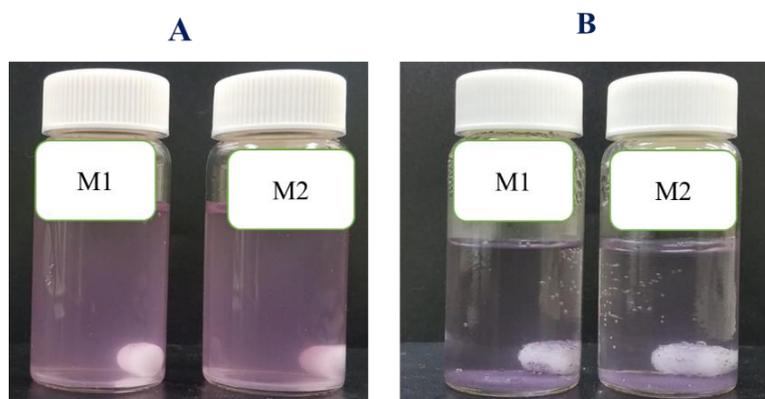


**Figura 52.** Remoción de  $8 \text{ mg L}^{-1}$  de PVP-AuNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH  $7.1 \pm 0.05$ , utilizando concentración óptima de polímero, a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Con la finalidad de evaluar el comportamiento de los floculantes a los cambios de temperatura se evaluaron a 25 °C y 45 °C, dosificando los polímeros de la siguiente manera, 1 ppm para el quitosano y 0.5 ppm los copolímeros Q-g-PNVCL y Q-g-(PNVCL;PAAc). En la **Figura 53**, en la cual se presenta la cinética de floculación, se observa que aumentar la temperatura de 45 °C no se ve una clara diferencia en la remoción de las PVP-AuNPs, para los copolímeros Q-g-PNVCL, lo que es importante enfatizar que al aumentar la temperatura por arriba de su  $T_{tr}$ , los flóculos formados después de las pruebas son más compactos y por lo tanto más estables como se muestra en la **Figura 54**, del antes y después de pruebas para el injerto Q-g-PNVCL-45.



**Figura 53.** Remoción de 8 mg L<sup>-1</sup> de PVP-AuNPs de agua contaminada. Turbidez inicial de 147 NTU, pH 7.1 ± 0.05, utilizando concentración óptima de polímero, variando la temperatura a 25 °C y 45 °C.

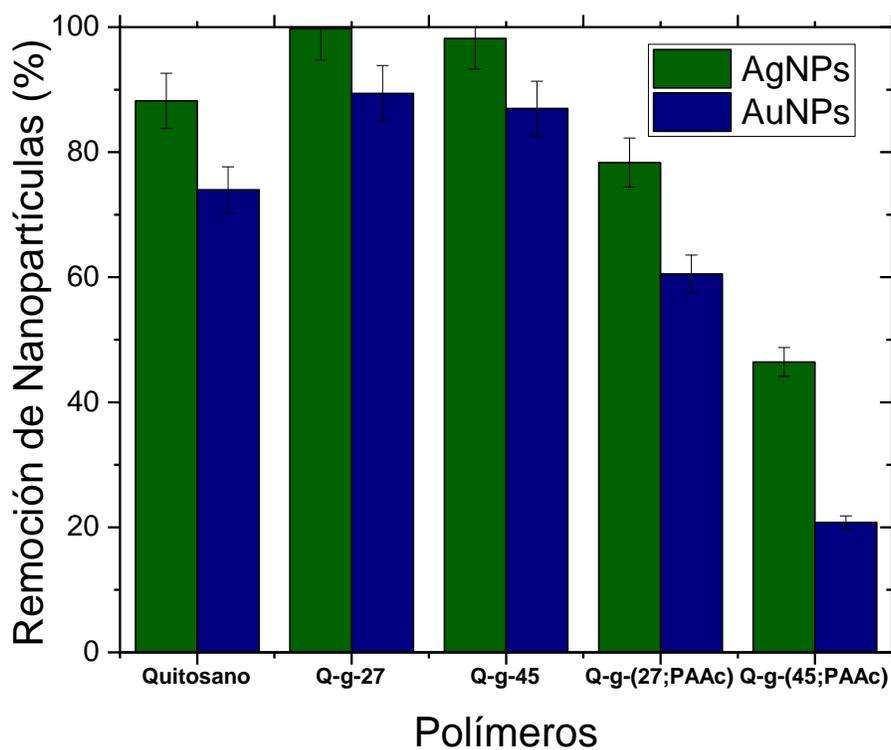


**Figura 54.** (A) Antes y (B) Después de pruebas de floculación de Q-g-PNVCL-45 a 45 °C, donde M1 y M2 es el número de muestras que se realizaron a concentración de 0.5 ppm.

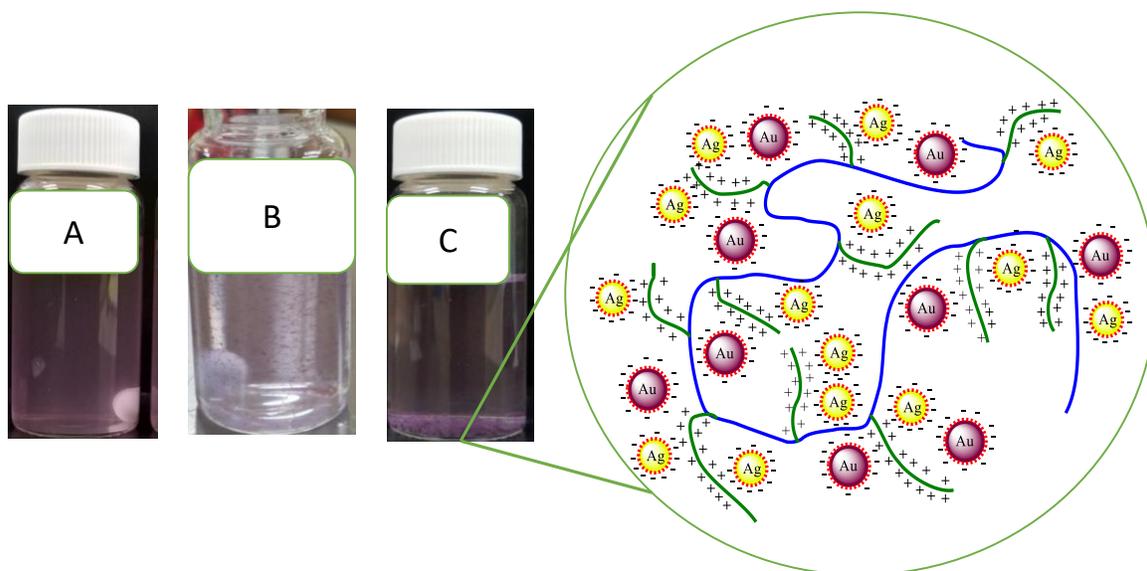
### 5.11 Estudios de remoción de Nanopartículas por floculación (Combinadas)

Con la finalidad de poder observar el comportamiento de floculación de nanopartículas combinadas (PVP-AgNPs; PVP-AuNPs) en una misma muestra, en la **Figura 55** se presenta la remoción de las mismas, donde se puede observar que todos los polímeros estudiados remueven ambas nanopartículas, siendo los copolímeros Q-g-PNVCL-45 y Q-g-PNVCL-27 los que presentaron un porcentaje de remoción mayor, esto se le atribuye a que el principal mecanismo es por neutralización de cargas. Por otra parte es importante enfatizar que todos los polímeros Q, Q-g-PNVCL-45, Q-g-PNVCL-27, Q-g-(PNVCL-45;PAAc) y Q-g-(PNVCL-27;PAAc), presentaron mayor afinidad para remover las nanopartículas de plata (PVP-AgNPs), esto se le atribuye a que debido a los grupos amino, es probable que exista una interacción metal-ligando entre el átomo de N y la Ag.<sup>50</sup>

En la **Figura 56** se puede apreciar el antes, durante y después de pruebas de floculación con el polímero Q-g-PNVCL-27. Los colores seleccionados para los átomos en el esquema están de acuerdo a los colores de las dispersiones.



**Figura 55.** Remoción de  $7.5 \text{ mg L}^{-1}$  de PVP-AgNPs y  $7.5 \text{ mg L}^{-1}$  PVP-AuNPs (Combinadas) en una misma muestra de agua contaminada. Turbidez inicial de  $147 \text{ NTU}$ ,  $\text{pH } 7.1 \pm 0.05$ , concentración óptima de polímero y a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 56:** (A) Antes, (B) Durante y (C) Después de pruebas de floculación con Q-g-PNVCL-27.

## VI. CONCLUSIONES

- Se realizó la síntesis y caracterización de poli(*N*-vinilcaprolactama) (PNVCL) con grupo ácido terminal, con pesos moleculares de 27 y 45 KDa.
- Partiendo de quitosano (Q) (Sigma Aldrich) purificado (peso molecular 152 KDa y grado de desacetilación del 76%), se sintetizaron y caracterizaron los injertos Q-*g*-PNVCL-27, Q-*g*-PNVCL-45, y se funcionalizaron con grupo metacrilato.
- Se sintetizaron exitosamente copolímeros con doble injerto Q-*g*-(PNVCL-27;PAAc) y Q-*g*-(PNVCL-45;PAAc).
- Se sintetizaron, y caracterizaron nanopartículas de plata y oro estabilizadas con poli(*N*-vinilpirrolidona) (PVP), (PVP-AgNPs, y PVP-AuNPs).
- Se estimó la concentración óptima de polímeros en pruebas de floculación en agua contaminada con caolín a 150 y 250 NTU inicial con pH 7; siendo 1 ppm para Q, y 0.5 ppm para los quitosanos injertados.
- Los copolímeros de Q-*g*-PNVCL fueron más eficientes en la remoción de turbidez de agua contaminada con 150 y 250 NTU inicial, teniendo remociones mayores al 80% a mayor turbidez, en comparación con el quitosano.
- En las pruebas de floculación variando el pH, utilizando los copolímeros Q-*g*-(PNVCL-27;PAAc) y Q-*g*-(PNVCL-45;PAAc), la mayor eficiencia se presentó a pH 8 con un 89% de remoción.
- Para todos los polímeros se obtuvo una alta eficiencia de remoción mayor al 90%, adicionando una concentración inicial de 1.5 mg L<sup>-1</sup> de PVP-AgNPs, mientras que a mayor concentración de PVP-AgNPs (7.5 mg L<sup>-1</sup>), el copolímero Q-*g*-PNVCL-45 presentó la mayor remoción alcanzando un 93%.
- El quitosano y los copolímeros Q-*g*-PNVCL, presentaron remociones mayores del 90% de PVP-AuNPs, en pruebas de floculación con una concentración inicial de 1.6 mg L<sup>-1</sup> PVP-AuNPs. Pero a una mayor concentración mayor de dichas nanopartículas

(8 mg L<sup>-1</sup>), los copolímeros injertados presentaron remociones mayores que el quitosano.

- La temperatura no tuvo un efecto significativo en la remoción de nanopartículas utilizando los floculantes estudiados.
- En pruebas de floculación con una mezcla de nanopartículas (PVP-AgNPs; PVP-AuNPs), todos los polímeros estudiados en este proyecto presentaron una mayor afinidad por remover nanopartículas de plata.
- Se demostró que los floculantes poliméricos en base a quitosano son capaces de remover por floculación nanopartículas estabilizadas de oro y plata de manera eficiente.

---

**VII. REFERENCIAS**

- (1) Senthil Kumar, P. ; Grace Pavithra, K. En: *Concepts, Tools, Importance and Challenges*; Springer Nature Singapore Pte Ltd: Chennai, India 2019, Chapter 1, pp 1-7.
- (2) Rahimi-Nasrabadi, M.; Zahedi, M. M.; Pourmortazavi, S. M.; Nazari, Z.; Banan, A.; Asghari, A. Emulsification Based Dispersive Liquid Microextraction Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry for the Sensitive Determination of Cd(II) in Water Samples. *Microchim.* **2013**, *180*, 973–979
- (3) Vörösmarty, C. J.; Green, P.; Salisbury, J.; Lammers, R. B. Vulnerability from Climate Change and Population Growth Contemporary Population Relative to Demand per Discharge . *Science.* **2000**, *289*, 284–288.
- (4) McGillicuddy, E.; Murray, I.; Kavanagh, S.; Morrison, L.; Fogarty, A.; Cormican, M.; Dockery, P.; Prendergast, M.; Rowan, N.; Morris, D. Silver Nanoparticles in the Environment: Sources, Detection and Ecotoxicology. *Sci. Total Environ.* **2017**, *575*, 231–246.
- (5) Benn, T. M.; Westerhoff, P. Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 7025–7026.
- (6) Negi, H.; Verma, P.; Singh, R. K. A Comprehensive Review on the Applications of Functionalized Chitosan in Petroleum Industry. *Carbohydr. Polym.* **2021**, 118-125.
- (7) Prabakaran, M.; Grailer, J. J.; Steeber, D. A.; Gong, S. Stimuli-Responsive Chitosan-Graft-Poly(*N*-Vinylcaprolactam) as a Promising Material for Controlled Hydrophobic Drug Delivery. *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 843–851.
- (8) Zhang, J.; Wang, Q.; Wang, A. Synthesis and Characterization of Chitosan-g-Poly(Acrylic Acid)/Attapulгите Superabsorbent Composites. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68* (2), 367–374.

- 
- (9) Hermosillo-Ochoa, E.; Picos-Corrales, L. A.; Licea-Claverie, A. Eco-Friendly Flocculants from Chitosan Grafted with PNVCL and PAAc: Hybrid Materials with Enhanced Removal Properties for Water Remediation. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, 258, 1-10.
- (10) *Recursos naturales, medio ambiente y sostenibilidad.* [https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/44785/1/S1900378\\_es.pdf](https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/44785/1/S1900378_es.pdf). Recuperado octubre 2021.
- (11) *El Estado de Los Recursos de Tierras y Aguas Del Mundo Para La Alimentación y La Agricultura. La Gestión de Los Sistemas En Situación de Riesgo.* <https://www.fao.org/3/i1688s/i1688s.pdf>. Recuperado octubre 2021.
- (12) *Informe Mundial de Las Naciones Unidas Sobre El Desarrollo de Los Recursos Hídricos 2019.* <https://www.acnur.org/5c93e4c34.pdf>. Recuperado octubre 2021.
- (13) *Informe Mundial de Las Naciones Unidas Sobre El Desarrollo de Los Recursos Hídricos 2020.* <https://www.acnur.org/5c93e4c34.pdf>. Recuperado octubre 2021.
- (14) Hernández-Padilla, F.; Margni, M.; Noyola, A.; Guereca-Hernandez, L.; Bulle, C. Assessing Wastewater Treatment in Latin America and the Caribbean: Enhancing Life Cycle Assessment Interpretation by Regionalization and Impact Assessment Sensibility. *J. Clean. Prod.* **2017**, 142, 2140–2153.
- (15) Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and Disadvantages of Techniques Used for Wastewater Treatment. *Environ. Chem. Lett.* **2019**, 17, 145–155.
- (16) Roco, M. C.; Hersam, M. C.; Mirkin, C. A. Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020. *Nanotechnol. Res. Dir. Soc. Needs 2020* **2011**.
- (17) Pérez, A.; Casasolas, A. Nanopartículas de Plata En Envases de Uso Alimentario Silver Nanoparticles in Food Packaging Nanopartículas de Prata Em Embalagens Alimentares. *Rev. salud Ambient* **2015**, 15, 80–87.
- (18) Wang, D.; Chen, Y. Critical Review of the Influences of Nanoparticles on Biological

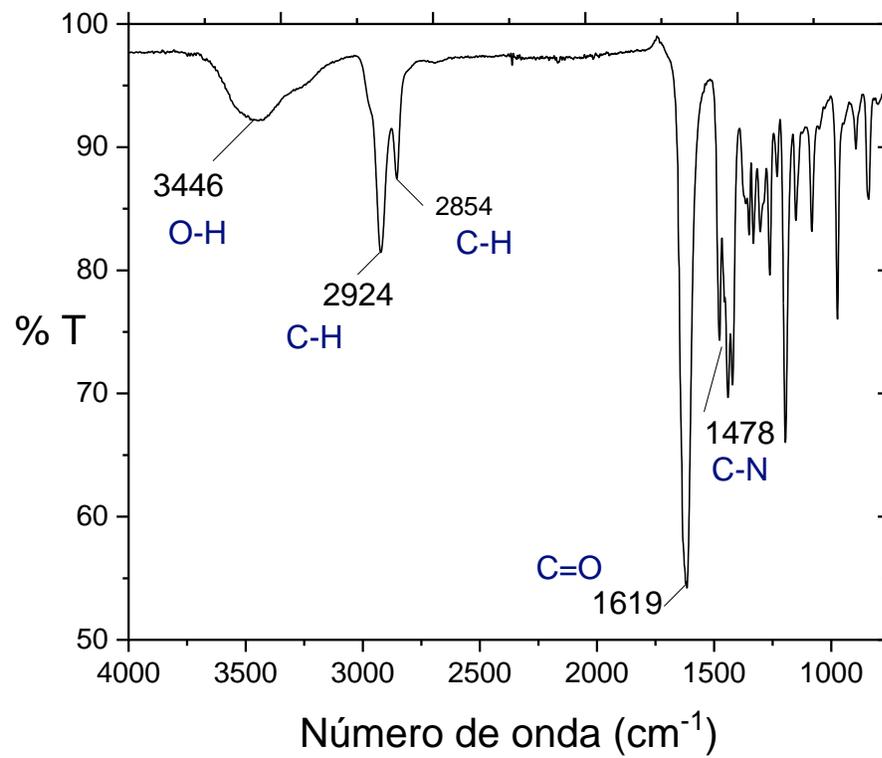
- Wastewater Treatment and Sludge Digestion. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2016**, *36*, 816–828.
- (19) Aschberger, K.; Micheletti, C.; Sokull-Klüttgen, B.; Christensen, F. M. Analysis of Currently Available Data for Characterising the Risk of Engineered Nanomaterials to the Environment and Human Health - Lessons Learned from Four Case Studies. *Environ. Int.* **2011**, *37*, 1143–1156.
- (20) Zhao, J.; Lin, M.; Wang, Z.; Cao, X.; Xing, B. Engineered Nanomaterials in the Environment: Are They Safe? *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2021**, *51*, 1443–1478.
- (21) Yu, S. J.; Yin, Y. G.; Chao, J. B.; Shen, M. H.; Liu, J. F. Highly Dynamic PVP-Coated Silver Nanoparticles in Aquatic Environments: Chemical and Morphology Change Induced by Oxidation of Ag<sup>0</sup> and Reduction of Ag<sup>+</sup>. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 403–411.
- (22) Wei, H.; Gao, B.; Ren, J.; Li, A.; Yang, H. Coagulation/Flocculation in Dewatering of Sludge: A Review. *Water Res.* **2018**, *143*, 608–631.
- (23) Shukla, S. K. En: *Polymeric Materials for Clean Water*; Springer International Publishing, 2019, Chapter 4, pp 77-80.
- (24) Duan, J.; Gregory, J. Coagulation by Hydrolysing Metal Salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100*, 475–502.
- (25) Lichtfouse, E.; Morin-Crini, N.; Fourmentin, M.; Zemmouri, H.; do Carmo Nascimento, I. O.; Queiroz, L. M.; Tadza, M. Y. M.; Picos-Corrales, L. A.; Pei, H.; Wilson, L. D.; Crini, G. Chitosan for Direct Bioflocculation of Wastewater. *Environ. Chem. Lett.* **2019**, *17*, 1603–1621.
- (26) Renault, F.; Sancey, B.; Badot, P. M.; Crini, G. Chitosan for Coagulation/Flocculation Processes - An Eco-Friendly Approach. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1337–1348.
- (27) Paulino, A. T.; Simionato, J. I.; Garcia, J. C.; Nozaki, J. Characterization of Chitosan and Chitin Produced from Silkworm Crysalides. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *64*, 98–103.
- (28) Struszczyk, M. H. Chitin and Chitosan Part II. Applications of Chitosan.

- Polimery/Polymers* **2002**, *47*, 396–403.
- (29) Dutta, K.; De, S. Smart Responsive Materials for Water Purification: An Overview. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 22095–22112.
- (30) Picos-Corrales, L. A.; Sarmiento-Sánchez, J. I.; Ruelas-Leyva, J. P.; Crini, G.; Hermosillo-Ochoa, E.; Gutierrez-Montes, J. A. Environment-Friendly Approach toward the Treatment of Raw Agricultural Wastewater and River Water via Flocculation Using Chitosan and Bean Straw Flour as Bioflocculants. *ACS Omega* **2020**, *5*, 3943–3951.
- (31) Desbrières, J.; Guibal, E. Chitosan for Wastewater Treatment. *Polym. Int.* **2018**, *67*, 7–14.
- (32) Caroni, A. L. P. F.; de Lima, C. R. M.; Pereira, M. R.; Fonseca, J. L. C. The Kinetics of Adsorption of Tetracycline on Chitosan Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *340*,
- (33) Li, M.; Mondrinos, M. J.; Chen, X.; Gandhi, M. R.; Ko, F. K.; Lelkes, P. I. Elastin Blends for Tissue Engineering Scaffolds. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2006**, *79*, 963–973.
- (34) Cortez-Lemus, N. A.; Licea-Claverie, A. Poly(N-Vinylcaprolactam), a Comprehensive Review on a Thermoresponsive Polymer Becoming Popular. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *53*, 1–51.
- (35) Alatorre-Meda, M.; Taboada, P.; Sabín, J.; Krajewska, B.; Varela, L. M.; Rodríguez, J. R. DNA-Chitosan Complexation: A Dynamic Light Scattering Study. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *339*, 145–152.
- (36) Shanmugaraj, K.; Sasikumar, T.; Campos, C. H.; Ilanchelian, M.; Mangalaraja, R. V.; Torres, C. C. Colorimetric Determination of Cysteamine Based on the Aggregation of Polyvinylpyrrolidone-Stabilized Silver Nanoparticles. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2020**, *236*, 1-6.
- (37) Zhang, L.; Zeng, G.; Dong, H.; Chen, Y.; Zhang, J.; Yan, M.; Zhu, Y.; Yuan, Y.; Xie, Y.; Huang, Z. The Impact of Silver Nanoparticles on the Co-Composting of Sewage Sludge and Agricultural Waste: Evolutions of Organic Matter and Nitrogen. *Bioresour. Technol.*

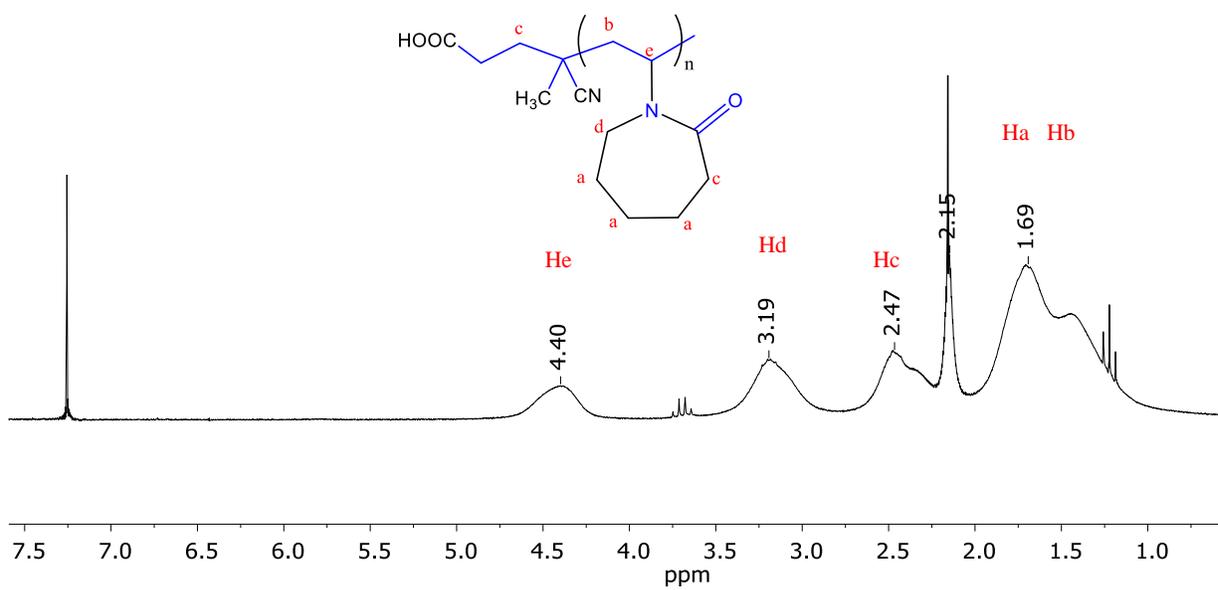
- 2017**, 230, 132–139.
- (38) Daruich De Souza, C.; Ribeiro Nogueira, B.; Rostelato, M. E. C. M. Review of the Methodologies Used in the Synthesis Gold Nanoparticles by Chemical Reduction. *J. Alloys Compd.* **2019**, 798, 714–740.
- (39) Malina, D.; Sobczak-Kupiec, A.; Wzorek, Z.; Kowalski, Z. Silver Nanoparticles Synthesis with Different Concentrations of Polyvinylpyrrolidone. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **2012**, 7, 1527–1534.
- (40) Zhu, H.; Zhang, Y.; Yang, X.; Liu, H.; Shao, L.; Zhang, X.; Yao, J. One-Step Green Synthesis of Non-Hazardous Dicarboxyl Cellulose Flocculant and Its Flocculation Activity Evaluation. *J. Hazard. Mater.* **2015**, 296, 1–8.
- (41) Liu, H.; Yang, X.; Zhang, Y.; Zhu, H.; Yao, J. Flocculation Characteristics of Polyacrylamide Grafted Cellulose from *Phyllostachys heterocycla*: An efficient and Eco-Friendly Flocculant. *Water Res.* **2014**, 59, 165–171.
- (42) Wiranto, G.; Hermida, I. D. P.; Fatah, A.; Waslaluiddin. Design and Realisation of a Turbidimeter Using TSL250 Photodetector and Arduino Microcontroller. *IEEE Int. Conf. Semicond. Electron. Proceedings, ICSE* **2016**, 324–327.
- (43) Sabnis, S.; Block, L. H. Chitosan as an Enabling Excipient for Drug Delivery Systems. I. Molecular Modifications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2000**, 27, 181–186.
- (44) Kozanoğlu, S.; Özdemir, T.; Usanmaz, A. Polymerization of N-Vinylcaprolactam and Characterization of Poly(N-Vinylcaprolactam). *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **2011**, 46, 467–477.
- (45) Zhu, L.; Bratlie, K. M. PH Sensitive Methacrylated Chitosan Hydrogels with Tunable Physical and Chemical Properties. *Biochem. Eng. J.* **2018**, 132, 38–46.
- (46) Amirjani, A.; Haghshenas, D. F. Ag Nanostructures as the Surface Plasmon Resonance (SPR)-based Sensors: A Mechanistic Study with an Emphasis on Heavy Metallic Ions Detection. *Sensors Actuators, B Chem.* **2018**, 273, 1768–1779.

- (47) Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4215–4221.
- (48) Swift, T.; Swanson, L.; Geoghegan, M.; Rimmer, S. The PH-Responsive Behaviour of Poly(Acrylic Acid) in Aqueous Solution Is Dependent on Molar Mass. *Soft Matter* **2016**, *12*, 2542–2549.
- (49) Yeap, S. P.; Sum, J. Y.; Toh, P. Y. Separation of Nano-Scaled Particles by Flocculation. *Chem. Eng. Technol.* **2021**, *44*, 378–386.
- (50) Wang, Y. F.; Xu, Z.; Xu, L. High Efficient Removal of Silver Nanoparticles by Coagulation with Tetraethylenepentamine Modified Silica. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *599*, 1-9.

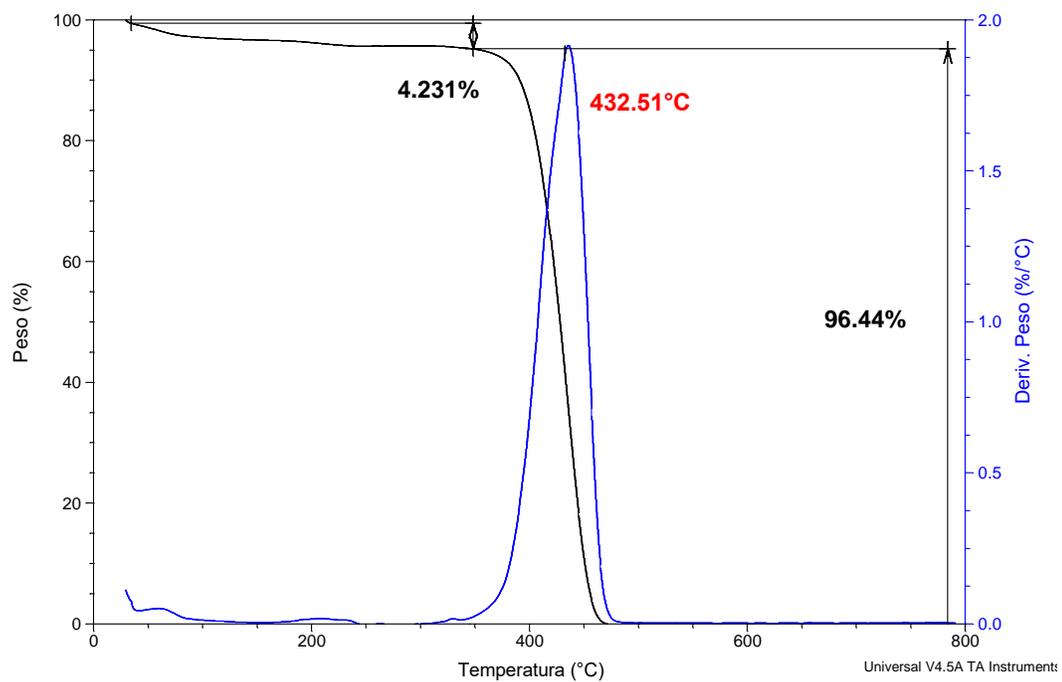
## VIII. ANEXOS



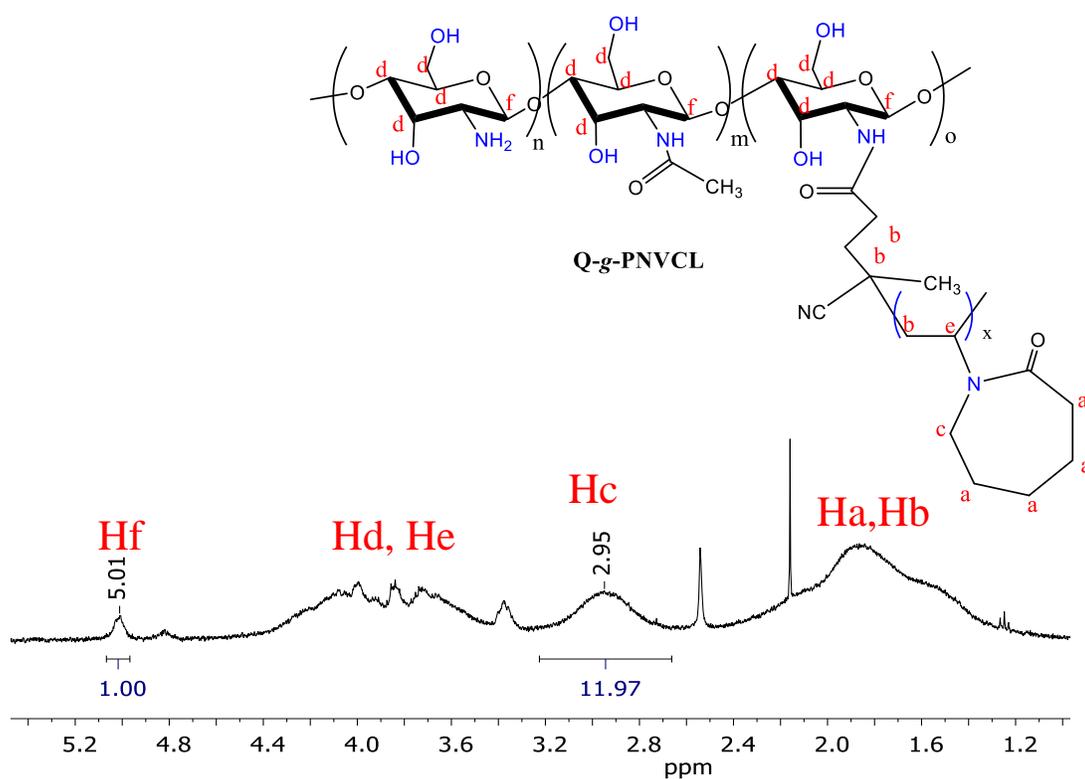
**Anexo 1.** Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier de PNVCL-45.



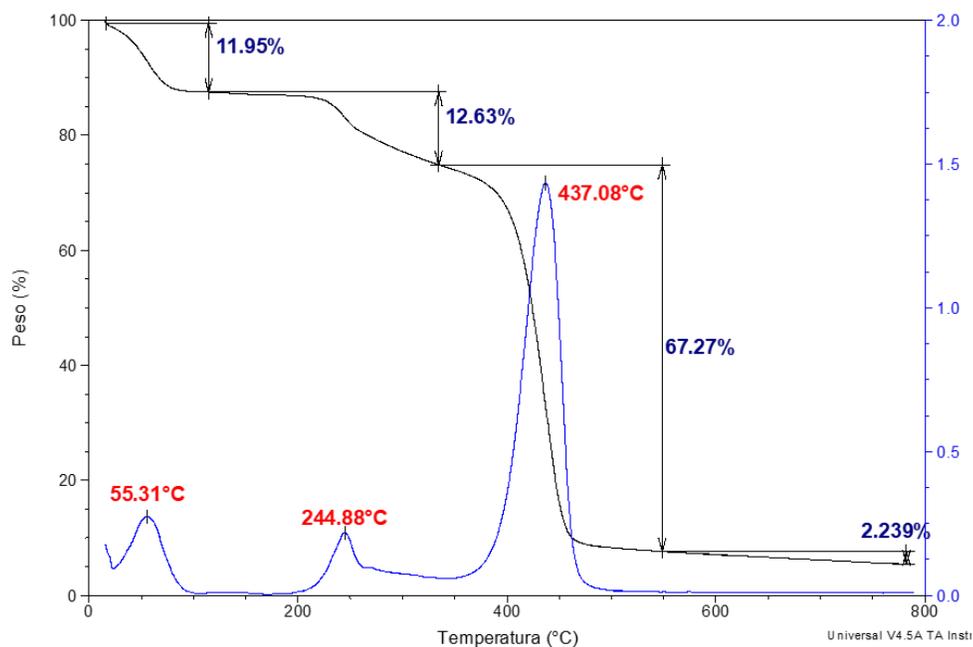
Anexo 2. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de PNVCL-45. Solvente  $\text{CDCl}_3$  a  $30^\circ\text{C}$ .



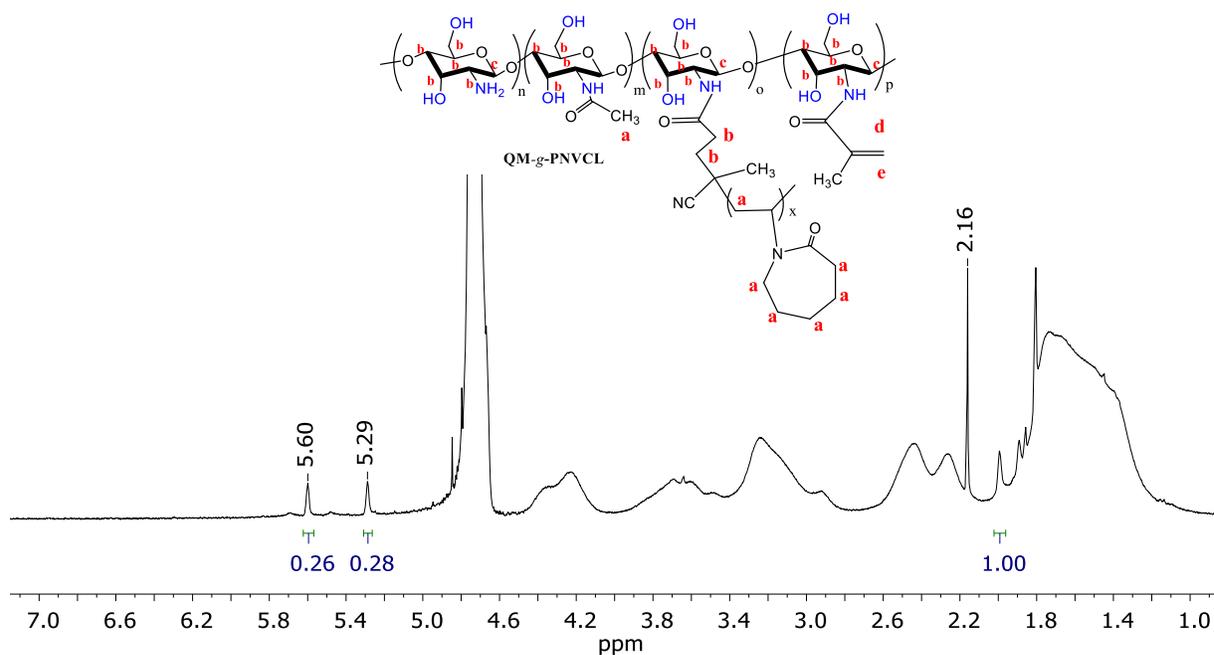
Anexo 3. Termogramas de TGA y DTG de la PNVCL-45. Velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y atmósfera de nitrógeno.



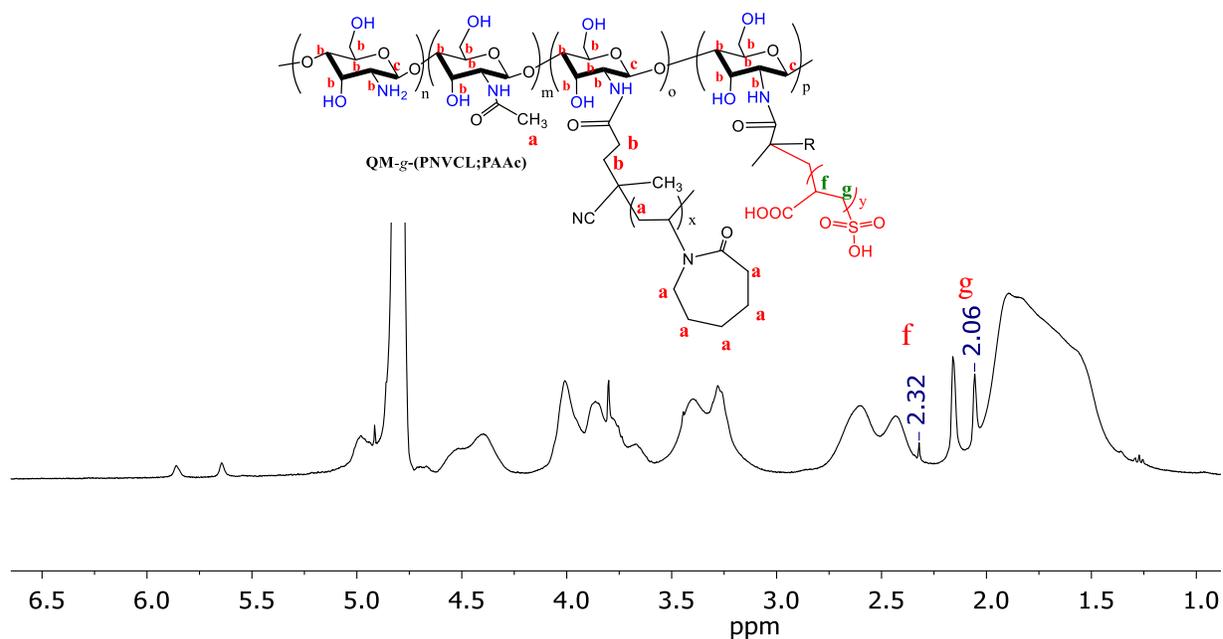
**Anexo 4.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de Q-g-PNVCL-45. Solvente D<sub>2</sub>O/DCI.



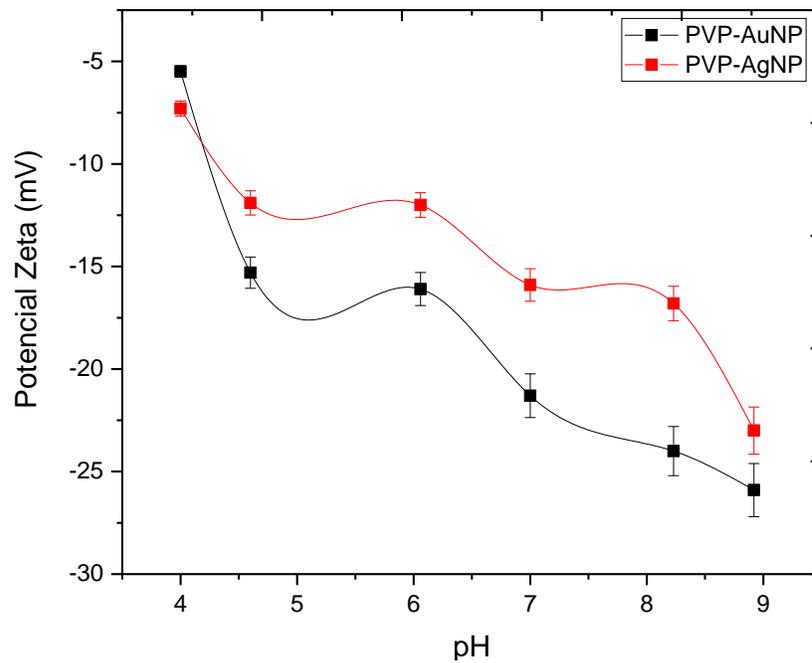
**Anexo 5.** Termogramas de TGA y DTG de Q-g-PNVCL-45. Velocidad de calentamiento de 10°C/min y atmósfera de nitrógeno



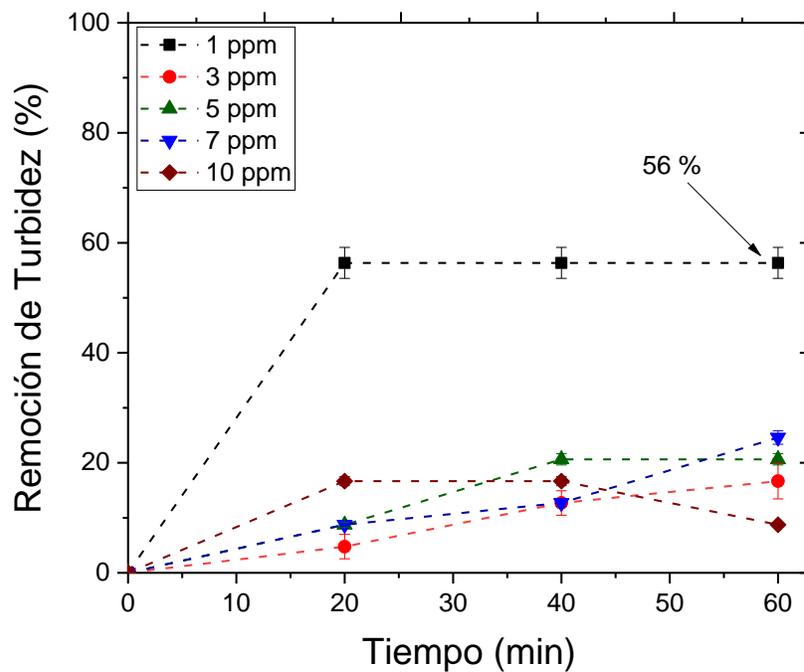
**Anexo 6.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de Q-g-PNVCL-27-AM. Solvente D<sub>2</sub>O y 400 MHz.



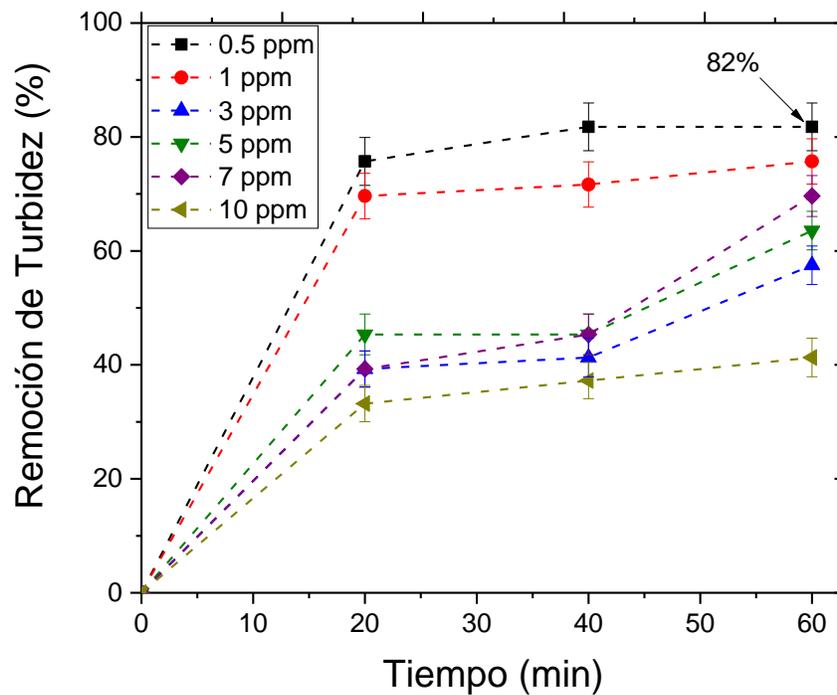
**Anexo 7.** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de Q-g-(PNVCL-27;PAAc). Solvente D<sub>2</sub>O y 400 MHz.



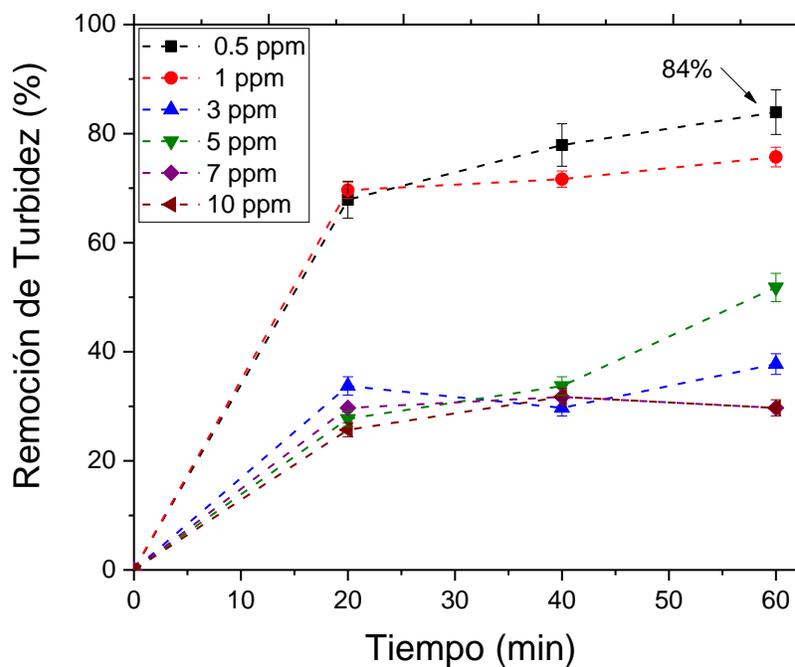
**Anexo 8.** Potencial Zeta de PVP-AgNPs y PVP-AuNPs.



**Anexo 9.** Eliminación de turbidez de agua contaminada a pH 6.98. Turbidez inicial de 252 NTU, con diferentes concentraciones de quitosano, a 60 minutos y 25 °C.



**Anexo 10.** Eliminación de turbidez de agua contaminada a  $\text{pH } 7.09 \pm 0.05$ . Turbidez inicial 154 NTU, con diferentes concentraciones de Q-g-PNVCL-27, a 60 minutos y  $25^\circ\text{C}$ .



**Anexo 11.** Eliminación de turbidez de agua contaminada a  $\text{pH } 7.09 \pm 0.05$ . Turbidez inicial 154 NTU, con diferentes concentraciones de Q-g-PNVCL-45, a 60 minutos y  $25^\circ\text{C}$ .